

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

P. MARCEL SOUM

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

Diplômé d'Études supérieures ès-Sciences physiques

Préparateur de l'Institut des Recherches agronomiques
(Laboratoires de l'Institut du Pin)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BOIS DE PIN

(Evolution de ses constituants

dans les

bois ayant subi l'attaque microbienne et parasitaire,
dans les bois gras et dans les bois fossiles)

Thèse soutenue le 27 Mai 1929 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD... *Président*

DUPONT... }
D^r FEYTAUD } *Examineurs.*



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1929

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

P. MARCEL SOUM

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

Diplômé d'Études supérieures ès-Sciences physiques

Préparateur de l'Institut des Recherches agronomiques

(Laboratoires de l'Institut du Pin)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BOIS DE PIN

(Evolution de ses constituants

dans les

bois ayant subi l'attaque microbienne et parasitaire,
dans les bois gras et dans les bois fossiles)

Thèse soutenue le 27 Mai 1929 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD... *Président*

DUPONT.... } *Examineurs.*

D^r FEYTAUD }



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1929

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen</i>	COUSIN. . . .	Calcul infinitésimal.
<i>Doyens honoraires.</i>	{ PADÉ. . . .	Recteur de l'Académie de Dijon.
	{ PICARD. . . .	Astronomie approfondie.
	{ FALLOT.	
<i>Professeurs honoraires:</i>	{ BÉNARD.	
	{ VÈZES.	
	{ SAUVAGEAU.	Botanique.
	{ VIGOUROUX.	Chimie industrielle.
	{ DEVAUX . . .	Physiologie végétale.
	{ GUINCHANT..	Physique générale.
	{ RICHARD. . .	Chimie organique.
<i>Professeurs.</i>	{ CHAINE . . .	Anatomie comparée et Embryogénie.
	{ FOCH.	Physique expérimentale.
	{ DUPONT . . .	Chimie minérale
	{ BOUNHIOL. .	Zoologie et Physiologie animale.
	{ TROUSSET..	Mécanique rationnelle.
	{ MERCIER. . .	Physique P. C. N.
<i>Professeurs sans chaire.</i>	{ BOURGUEL..	Chimie générale.
	{ FEYTAUD . .	Zoologie.
<i>Maître de conférences.</i>	{ GENEVOIS. .	Chimie physiologique appliquée.
<i>Secrétaire.</i> ..	BEAUDUN.	



A LA MÉMOIRE DE MON BEAU-FRÈRE

M. JEAN MOSSE

Ingénieur-Chimiste à la

*Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques
de Saint-Denis.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON PÈRE - A MA MÈRE

A MA FEMME - A MON FILS

A TOUS LES MIENS

A MES ANCIENS PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
ET DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE BORDEAUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RICHARD
Directeur de l'Ecole de Chimie de Bordeaux
Hommage respectueux de son ancien élève.

A MON CHER MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT
Directeur de l'Institut du Pin
Hommage respectueux de vive gratitude
et de profonde affection.

INTRODUCTION

Le bois, matière première si abondante dans la nature, subit sous l'influence de divers agents, des modifications et des altérations profondes.

Un des cas les plus fréquemment rencontrés est celui des souches d'arbres qui, restant de nombreuses années dans le sol, après l'abatage de l'arbre, se trouvent dans un milieu propice à la destruction bactérienne et se transforment plus ou moins rapidement en une matière brunâtre ayant perdu toutes les qualités mécaniques du ligneux, certains constituants semblant résister assez bien à cette attaque, tandis que d'autres, au contraire, se désagrègent et disparaissent. Cette attaque du bois mort par la pourriture est très complexe : l'arbre, une fois abattu, le bois de la souche devient rapidement, quand celle-ci ne donne pas de rejets, la proie non seulement des champignons et des bactéries, mais encore de nombreux petits animaux (insectes, etc.) qui, venant y chercher leur nourriture ou simplement un refuge, rendent par la suite particulièrement aisée, grâce à leur travail de mine et de désagrégation, l'attaque microbienne.

L'arbre lui-même est exposé durant sa vie aux ravages de nombreux parasites (maladies cryptogamiques, parasites animaux) qui, s'attaquant soit

au bois, soit aux feuilles, causent souvent des dommages sérieux pouvant atteindre non seulement un seul individu, mais toute une forêt.

Qu'il s'agisse d'ailleurs, du bois vivant ou du bois mort, celui-ci subit dans tous les cas, dans sa composition, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif, des modifications chimiques importantes qu'il est intéressant d'étudier.

Le cas de transformation du bois plus haut signalé, s'il est le plus courant, n'est pas unique. Chez certaines essences, en particulier les conifères, on constate parfois que la souche abandonnée dans le sol semble résister, pas à pas, contre la pourriture en s'imprégnant de matières oléorésineuses, qui, antiseptisant le bois, assurent sa conservation partielle.

D'où vient la résine si abondamment formée dans ces *bois gras* ? Provient-elle d'une concentration de la résine dans certaines parties de la souche non atteintes par la pourriture, ou, au contraire, la souche continuant à vivre dans le sol, est-elle susceptible de transformer ses vivres de réserve en résine ? Et, dans ce dernier cas, quel sont les constituants du bois qui, par leurs transformations successives, sont susceptibles de produire cette résine ?

Tous ces points sont du plus haut intérêt, car ce phénomène de *l'engraissement* du bois dans le sol est en relation étroite avec la production pathologique de la résine dans l'arbre. Il ne permet pas, en particulier, de supposer que la résine provient de produits spéciaux élaborés par les feuilles, comme les parfums dans certaines plantes. On sait,

d'autre part, que ces bois gras ont, au point de vue pratique, une grosse valeur industrielle.

Tous les bois gras, cependant, ne proviennent pas de la résinification des souches dans le sol. En Amérique, certains light-wood, de longleaf-pine, sont des bois très résineux de tronc, provenant de vieilles forêts inconsidérément gemmées par le vieux procédé du *box-system* : l'arbre traité par ce gemmage primitif meurt rapidement et seules les portions voisines du box très riches en résine, résistent à la destruction bactérienne. En Russie, on provoque l'engraissement des troncs de pin sylvestre par un écorçage de l'arbre progressivement conduit en quatre ans : la température étant trop basse pour permettre à la gemme de s'écouler, celle-ci reste fixée dans l'arbre.

Enfin, c'est le bois qui, par ses dégradations successives, a engendré à travers les âges les combustibles fossiles. Suivant l'âge géologique du charbon, la transformation du ligneux est plus ou moins avancée : il y a toute une gamme de combustibles fossiles s'échelonnant depuis les tourbes, charbons qui sont encore au début de leur formation, jusqu'aux houilles de diverses natures et aux anthracites qui sont des combustibles évolués.

Dans les combustibles jeunes, la transformation des tissus végétaux n'est que très incomplète et on retrouve encore certains constituants du bois non transformés. Dans les combustibles anciens, au contraire, les transformations sont plus profondes et il devient souvent difficile de distinguer la structure organique des plantes qui ont servi à les former.

Si l'on étudie la composition chimique des char-

bons, on constate que ceux-ci contiennent en gros, à côté d'un pourcentage plus ou moins grand d'éléments conservés, deux groupes principaux de constituants :

- a) des produits dérivant des résines, gommes, etc.;
- b) des produits encore mal étudiés, correspondant à des mélanges de substances à divers degrés de transformation, que l'on englobe sous la définition générale de « corps humiques ».

Le pourcentage des « bitumes » dans les charbons est parfois élevé : ceci peut s'expliquer aisément. L'observation a montré, en effet, que les plantes de l'époque carbonifère possédaient de nombreux appareils pour la sécrétion des gommes et des résines. Ces matières ont subi certains changements dans leur composition, mais se retrouvent en majeure partie dans le charbon. Pour expliquer la teneur parfois anormale et excessivement élevée de certaines houilles en bitumes, on peut admettre que les eaux, provenant du délavage des végétaux désagrégés par le travail des microorganismes, et qui contenaient en suspension de la résine, ont laissé déposer celle-ci en certains points, formant ainsi des masses combustibles très concentrées en matières bitumeuses. Mais on peut aussi émettre l'hypothèse que certains constituants du bois, ont pu, sous l'action de diastases particulières, se transformer en résine.

Relativement à la formation des corps humiques, il n'est pas douteux que ceux-ci se sont formés à partir des deux constituants principaux du bois : la cellulose et la lignine. Mais, ici, trois questions se posent : est-ce seulement à partir de la lignine,

ou à partir de la cellulose, ou à partir des deux ? Pour répondre à ces questions, de nombreux chercheurs se sont attelés au problème, mais chaque théorie, basée d'ailleurs sur des travaux sérieux, a trouvé ses partisans et ses adversaires.



Pour entreprendre l'étude méthodique des diverses transformations du bois que nous venons de passer rapidement en revue, nous avons choisi comme matière première le *pin maritime*. Cette essence, en effet, intéresse d'une façon toute particulière notre région, puisque la forêt landaise couvre actuellement au sud et à l'ouest de Bordeaux une superficie de plus de un million d'hectares. Nous avons pu nous procurer assez facilement, grâce à l'obligeance du Service des Eaux et Forêts, avec lequel nous avons à maintes reprises travaillé en collaboration, de nombreux échantillons de bois altérés, qui nous ont été fournis avec toutes les caractéristiques nécessaires. D'autre part, le pin maritime étant un bois résineux, les phénomènes d'altération et de transformation y sont particulièrement intéressants. Nous avons cependant eu l'occasion d'étudier aussi quelques autres conifères.

Notre travail est divisé en cinq parties :

1^{re} *Partie*. — Etude de la composition du bois. Dans cette première partie, nous avons résumé l'étude bibliographique de la composition du bois et indiqué des résultats personnels se rapportant au pin maritime.

2^e *Partie*. — Etude des bois altérés.

3^e *Partie*. — La résinification du bois dans le sol : étude théorique et pratique des bois gras.

4^e *Partie*. — Bois conservés et combustibles fossiles.

5^e *Partie*. — Le devenir de la lignine dans la nature.



Ces recherches, qui ont été grandement facilitées par ma situation à l'Institut du Pin, ont été exécutées sous la direction de M. le Professeur Dupont, à qui je dois mon initiation à la chimie si complexe du bois, et que je prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'appui de sa haute compétence et les multiples conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de l'exécution de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DU BOIS FRAIS

1. — STRUCTURE GENERALE DES VEGETAUX

La plante est comme l'animal, un agrégat de cellules, et la cellule végétale ne se distingue pas, dans ses caractères essentiels, de la cellule animale; on y retrouve, en effet :

1° un protoplasma, substance albuminoïde, de consistance gélatineuse.

2° au sein de ce protoplasma, un noyau, de même nature chimique, mais avec un peu de phosphore en plus.

3° à la périphérie, une membrane, quaternaire et albuminoïde, comme les deux corps précédents, et vivante comme eux.

La présence dans le protoplasma d'inclusions spéciales telles que l'amidon, les grains de chlorophylle, etc., étant loin d'être constante, la cellule végétale serait donc difficile à définir par rapport à la cellule animale si sa membrane n'avait pas la propriété de s'entourer le plus souvent d'un produit de sécrétion, matière ternaire : la cellulose.

Une fois formée, la cellulose est d'ailleurs fré-

quemment le siège de modifications importantes; elle peut, par exemple, se transformer en subérine (liège) ou s'imprégner plus ou moins de lignine, matière ternaire comme elle, substance fondamentale du bois.

Il y a cette autre différence entre la cellule animale et la cellule végétale. La première, quand elle meurt, est éliminée entièrement par des processus divers, tandis que dans la deuxième, la cellulose et la lignine persistent. La cellule morte dans les plantes vivaces, restant ainsi définitivement acquise à l'édifice végétal, on ne s'étonne plus de voir certains arbres acquérir des dimensions énormes ou arriver à des âges inconnus chez les animaux. La partie périphérique de l'arbre seule se montre vivante; l'intérieur devient inerte et se détruit même parfois (saule).

Ces acquisitions accessoires dont il vient d'être question (cellulose et lignine) ne se rencontrent abondamment que dans les racines, le tronc et les branches des dicotylédones et des gymnospermes, et tout particulièrement dans leurs formations secondaires internes : le bois et le liber.

Le bois secondaire qui constitue un cylindre compact dans les régions les plus profondes de l'arbre se compose :

1° de vaisseaux, canaux très étroits où circule la sève ascendante et où la paroi de cellulose, d'ordinaire assez mince, est plus ou moins consolidée par un dépôt de lignine (vaisseaux rayés, ponctués, aréolés);

2° de fibres lignifiées, cellules fusiformes, à parois épaisses; ce sont elles surtout qui constituent

la charpente du végétal (tissu de soutien) et qui donnent au bois, dans ses innombrables applications, ses qualités mécaniques de résistance bien connues;

3° du parenchyme ligneux, cellules mêlées aux précédentes.

Le liber secondaire, qui entoure le bois d'un manchon continu, est formé lui aussi de trois éléments qui correspondent à ceux du bois, mais uniquement cellulotiques :

1° des vaisseaux criblés par où circule la sève descendante;

2° des fibres libériennes;

3° du parenchyme libérien.

Bois et liber sont séparés par une zone génératrice qui, tous les ans, donne une couche nouvelle de l'un et de l'autre; les tissus les plus jeunes se trouvent ainsi les plus rapprochés, tandis que les plus anciens s'éloignent de plus en plus.

En outre, les éléments formés en automne étant plus sombres et plus consistants que ceux qui ont pris naissance au printemps, le bois et le liber (le bois surtout) prennent cette structure concentrique si facile à constater sur la coupe transversale de n'importe quel arbre.

Dans les arbres âgés, le bois le plus central, et qui est le plus ancien comme nous l'avons vu, ne conduit plus la sève; les parois de ses cellules se sont épaissies et incrustées d'une matière brune ou rouge. Cette région nettement plus foncée et plus dure que la périphérie, s'appelle le cœur ou bois rouge. Le bois le plus jeune qui l'entoure a une

teinte plus claire; c'est l'aubier où la sève circule activement au printemps.

Enfin, les fonctions de sécrétion ou d'excrétion s'observent dans la plante comme dans l'animal; la forme des appareils seule change et elle présente dans le végétal des aspects très variés. Dans le pin, la résine se rencontre dans des canaux dont la paroi est formée de deux rangées de cellules : une externe qui n'a qu'un rôle mécanique de soutien ou de protection, et une interne qui seule présente une activité sécrétrice; la cavité du canal est ici un espace intercellulaire tandis qu'ailleurs (vaisseaux laticifères) elle n'est autre que la cavité cellulaire elle-même où le produit sécrété est plus ou moins mélangé au protoplasma à l'état d'une sorte d'émulsion.

II. — CONSTITUTION CHIMIQUE DES VEGETAUX

Tous les végétaux contiennent de l'eau, des constituants minéraux, des cendres et des constituants organiques. L'analyse élémentaire est excessivement variable d'un échantillon de bois à un autre, car si la proportion des cendres ne varie pas dans de larges limites, il n'en est pas de même de l'eau qui est en plus ou moins grande quantité, non seulement suivant qu'il s'agit de bois fraîchement coupé ou de bois sec, mais encore suivant l'âge et la nature du végétal, l'époque de la coupe et le milieu où il croît.

Treize éléments, dits éléments essentiels, sont nécessaires à l'exercice de la vie; ce sont :C.O.H.N.S.

P. Cl. Si. K. Na. Ca. Mg et Fe. Tous ces corps simples doivent se trouver réunis, sous une forme déterminée (1) dans toute cellule au risque, faute seulement de l'un d'entre eux, de compromettre la vie. En dehors de ces éléments essentiels, les plantes peuvent contenir d'autres corps à l'état de traces, dits éléments accessoires.

Les constituants organiques peuvent être classés en constituants généraux et constituants particuliers. Dans les constituants généraux, l'on distingue les hydrates de carbone (celluloses, hémi-celluloses, sucres, gommes, mucilages, matières pectiques, glucosides, etc.), la lignine et les tanins; dans les constituants particuliers, les graisses, cires, résines, essences et matières colorantes.

Nous allons passer rapidement en revue l'étude des constituants principaux du bois, en indiquant, au fur et à mesure de ce résumé bibliographique, les résultats personnels que nous avons obtenus se rapportant au bois de pin maritime.

Les Constituants cellulosiques (2).

On désigne sous le nom général de « celluloses » des constituants organiques, d'origine végétale ou animale. Il n'y a pas une cellulose, mais plusieurs celluloses, corps répondant au point de vue chimique à la formule $(C_6H^{10}O_5)_n$ et qui doivent différer les uns des autres suivant leur degré de condensation.

(1) Voir par exemple : Précis d'Anatomie et de Physiologie végétales, Er. Belzung.

(2) Voir par exemple : Clément et Rivière : La Cellulose (1920), Béranger, éd.; Cross et Bévan : Recherches sur la Cellulose (1895-1910), Béranger, éd.; G. Dupont et M. Soum : La chimie du bois, *Bull. Inst. du Pin* (1926); Revue, *Le Papier*.

La cellulose naturelle la plus pure, que l'on peut considérer comme la cellulose type est le coton de Louisiane. Dans la plupart des végétaux, la cellulose se trouve combinée à d'autres constituants du bois : ligno-celluloses, pecto-celluloses, muco-celluloses, adipo-celluloses, etc.; d'autre part, une partie de la cellulose existe dans la plante à l'état d'hydrate de cellulose.

Il est d'autre part probable que la cellulose de coton et la cellulose du bois sont assez différentes. Afin de distinguer la première qui, au point de vue analytique, est considérée comme cellulose pure, nous l'appellerons : cellulose naturelle normale.

La Cellulose naturelle normale.

Cette cellulose a, comme caractéristiques principales, sa solubilité dans l'oxyde de cuivre ammoniacal (solution ammoniacale d'oxyde de cuivre hydraté : liqueur de Schweitzer) et dans le chlorure de zinc chlorhydrique. Elle est aussi soluble dans les principaux corps suivants : solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine, pentachlorure d'antimoine; chlorures de bismuth, de mercure et d'étain; tétrachlorure de titane, ainsi que dans les solutions formique ou formique-chlorhydrique de chlorure de calcium, bromure de calcium, chlorure de baryum, bromure de magnésium et chlorure de lithium.

Elle donne une coloration bleue avec l'acide sulfurique et l'iode (Schleider), avec le chlorure de zinc iodé (Radlkuper). L'acide sulfurique la dis-

sout en donnant une solution limpide qui ne fonce que lentement (Klason).

Les principales caractéristiques ci-dessus énoncées peuvent être considérées comme les caractéristiques positives de la cellulose naturelle normale; celle-ci a, en outre, de nombreuses caractéristiques négatives, dont les plus importantes sont les suivantes :

— Absence des réactions colorées de la lignine d'origine (voir plus loin).

— Réaction nulle avec le chlore et avec $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$.

— Attitude différente de celle de l'oxycellulose vis-à-vis de la liqueur de Fehling (Vignon-Schwalbe) et du bleu de méthylène (Witz).

— Réaction négative avec un mélange de ferrocyanure potassique et de chlorure ferreux (tandis que la ligno-cellulose donne une coloration bleue).

La cellulose naturelle normale est chimiquement modifiée :

- a) par les alcalis $\rightarrow$ hydra-celluloses;
- b) par les acides $\rightarrow$ hydro-celluloses;
- c) par les oxydants $\rightarrow$ oxycelluloses.

Elle fixe la soude en donnant des alcali-celluloses qui, par réaction avec le sulfure de carbone se transforment en xanthates de cellulose, susceptibles de se décomposer par action de la chaleur, des acides et des sels ammoniacaux, en régénérant une hydro-cellulose.

En plus des corps précédemment cités, on connaît de nombreux dérivés de la cellulose naturelle nor-

male, dont certains ont des applications industrielles de la plus haute importance :

1° combinaisons avec les alcalino-terreux et les oxydes métalliques;

2° éthers minéraux (nitro-celluloses, sulfo-celluloses, etc.), éthers organiques (acétates, formiates, etc.), éthers mixtes organiques et éthers mixtes organiques et minéraux;

3° éthers-oxydes mixtes, alcooliques et cellulosiques : méthyl, éthyl et benzylcellulose. (3)

De nombreuses formules développées de la cellulose ont été données : Green et Perkin, Cross et Bevan, Vieille, Lunge, Irvine, Hibbert, etc. Toutes ces formules sont plutôt des représentations schématiques que de véritables formules chimiques; aucune d'ailleurs n'est complètement satisfaisante. Le poids moléculaire de la cellulose est inconnu.

Les Celluloses de Bois.

Nous avons indiqué dans ce qui précède que la cellulose se trouve dans les végétaux supérieurs à l'état de combinaisons multiples. Par des procédés chimiques basés sur la dissolution des constituants du bois autres que la cellulose, on peut isoler cette dernière.

Il est indispensable tout d'abord de définir les celluloses du bois. En effet, on a posé comme principe que la cellulose naturelle normale, c'est-à-dire la cellulose originelle est représentée par de la cellulose de coton. De là, on a déduit que tous les hydrates de carbone ayant des propriétés analogues à celles du coton hydrophile doivent être considérés comme de la cellulose. Mais on ne s'est pas préoccupé

❧ (3) Voir Clément et Rivière: septième congrès de chimie industrielle.

en définissant la cellulose de savoir si les celluloses des différents végétaux possédaient la même structure que celle du coton et, dans le cas contraire, de voir si le déchirement de la fibre, lors de l'isolement de la cellulose, ne modifiait pas ses propriétés chimiques.

Au point de vue industriel en particulier, on entend par « cellulose » le reliquat du traitement oxydant ou alcalin des tissus végétaux.

Mais ici, deux questions se posent. Est-ce que ce reliquat est une espèce bien déterminée ou un mélange ? Est-ce que d'autres corps, hydrates de carbone, qui n'entrent pas dans ce reliquat, ne peuvent pas aussi être considérés comme cellulose ?

On désigne, faute d'un meilleur terme, sous le nom d'hémi-celluloses, des corps très voisins de la cellulose, mais moins condensés qu'elle. Ces hémi-celluloses qui sont des polyglucosides complexes sont faiblement solubles dans l'eau, mais se dissolvent mieux dans les alcalis : elles peuvent être constituées à la fois par des pentosanes et des hexosanes. Cross et Bevan admettent que le bois contient trois celluloses différentes :

— Une α -cellulose : fibreuse, insoluble dans NaOH.Aq (17 % NaOH);

— Une β -cellulose : soluble dans les solutions alcalines à chaud;

— Une γ -cellulose : soluble dans l'eau bouillante.

L' α -cellulose est celle qui se rapproche le plus de la cellulose naturelle normale qui, comme elle est complètement insoluble dans la soude à 17 % : nous l'appellerons aussi *cellulose normale pure*.

La β -cellulose donne du furfurol à la distillation chlorhydrique, ce qui indique la présence de pentosanes, ou d'oxy-celluloses.

Enfin, la γ -cellulose est une cellulose non fibreuse qui peut être confondue avec les héli-celluloses.

Herzog et Jancke (4) ont effectué sur les diverses celluloses rencontrées dans la nature un examen spectroscopique à l'aide des rayons X. Les phénomènes d'interférence qui apparurent firent supposer à ces auteurs que la cellulose se présente à l'état cristallin : la cellulose α correspondrait à la cellulose cristallisée et la cellulose β à la cellulose amorphe. On pourrait, dans ce cas, comparer la cellulose à l'acide silicique qui, tantôt se rencontre sous forme cristalline, comme dans le quartz, tantôt sous forme amorphe comme dans l'opale, tantôt enfin sous les deux états comme dans l'agate. La cellulose $\alpha + \beta$ correspondrait donc dans le monde minéral à l'agate.

Malgré toutes ces données, la différenciation des diverses celluloses du bois reste encore, au point de vue scientifique, très incertaine et Renker, après avoir effectué des essais de contrôle très exacts des nombreuses méthodes connues de détermination quantitative de la cellulose, arrive à la conclusion qu'aucune d'elles n'est complètement satisfaisante, car elles donnent toutes des résultats assez différents. Il y aura donc lieu, chaque fois que l'on donnera le pourcentage en α , β et γ cellulose d'un bois, d'indiquer la méthode de détermination suivie.

Il nous reste enfin à définir ce que l'on entend par « cellulose » au point de vue industriel.

(4) R. O. Herzog et W. Jancke : *Ber. Ber. Chem. ges.* (1920), p. 2162.

Les celluloses sont industriellement considérées comme le reliquat du traitement alcalin ou oxydant du bois. On voit combien est vague cette définition : les produits obtenus seront très variables, non seulement suivant la méthode d'isolement employée, mais encore suivant les conditions du traitement.

Les celluloses obtenues par les procédés au chlore seront des mélanges d'alpha, de bêta et de gamma; celles au contraire provenant des traitement alcalins et acides ne contiendront pratiquement plus d'hémi-celluloses.

Peut-on définir analytiquement d'une façon plus exacte que celle plus haut indiquée, et en se basant sur les procédés courants de papeterie, le terme cellulose au point de vue industriel ?

Nous avons étudié l'action des alcalis sur le pin maritime. A la pression normale, les résultats sont très variables suivant la température, la concentration de la lessive et la durée de contact; la délinification de la cellulose n'est jamais que très faible.

Sous pression, en effectuant des cuissons sodiques de petits copeaux de pin de environ $2 \times 2 \times 4$ cms (dans un petit autoclave pouvant contenir de 500 gr. à 1 kilo de matière), nous avons obtenu, en faisant varier dans les divers essais, les conditions de la cuisson, les rendements suivants :

Matière première étudiée : pin maritime 38 ans
donnant à l'analyse : (humidité 19,9 %)

% du bois sec	{	α -cellulose...	33,95 %	(5)
		β -cellulose...	9,91	
		γ -cellulose...	10,89	
	{	Lignine.....	31,95	(6)
		Oléorésines..	1,06	
		Cendres	0,58	

Numéro de la cuisson	Composition de la lessive sodique		Conditions de la cuisson ★		Rendement en pâte écrue % du bois anhydre
	NaOH % de bois sec	NaOH % dans H ₂ O	Temper. en degr.	Durée de la cuisson en h. ★★	
1	15	4	170-175	6	très incomp. délignif.
2	25	6	170-175	7	40.8
3	25	6	170-175	12	37.6
4	30	6	170-175	7	35.9
5	30	6	170-175	12	33.8
6	30	6	170-175	20	31.0
7	60	10	170-175	8	26.9
8	80	12	180-185	8	20.5

★ L'autoclave était vidangé à chaud et la pâte immédiatement lavée à l'eau courante.

★★ Non compris la montée en pression qui était sensiblement constante dans tous nos essais et voisine de 1 h. 30.

De ces résultats, et d'autres non mentionnés ici, nous pouvons conclure qu'il est impossible de définir d'une façon correcte la cellulose industrielle par l'étude des cuissons alcalines.

En effet :

1° Pour des conditions de cuisson relativement douces, la pâte obtenue contient encore un fort pourcentage de lignine.

2° En utilisant les conditions de cuisson généralement admises dans l'industrie pour l'obtention des pâtes dites « faciles à blanchir » (cuisson n° 4), la pâte écrue obtenue ne contient que peu de β -cellulose, mais encore un peu de lignine : le rendement est assez voisin du chiffre trouvé pour l' α -cellulose. Mais ce rendement est fortement influencé par la durée du lessivage (cuissons 5 et 6).

(5) Méthode de Cross et Bévan modifiée par Renker : Renker, Bestimmungsmethod. der Cellulose (1910). Voir aussi J. Michaud : Thèse Université Bordeaux (1925).

(6) Méthode de Klason ; Klason : Cellulose Chemie, 44 (1924). Voir aussi Michaud (*loc. cit.*).

3° Enfin, avec des conditions de cuisson très énergiques (cuissons 7 et 8), la fibre est attaquée et le rendement tombe à des valeurs très faibles.

Klason, d'autre part, propose de définir la cellulose industrielle comme étant un hydrate de carbone insoluble à 98-100° dans une lessive contenant par litre 13 grs de SO^2 libre.

Pour vérifier cette définition et l'appliquer au bois de pin, nous sommes partis de bois préalablement débarrassé des oléorésines par extraction éthérée. La lessive de cuisson utilisée, obtenue par action du bisulfite de soude sur l'acide chlorhydrique (80 gr. de HSO^2ONa + 200 cm^3 de HCl normal dans un litre d'eau) contenait pour cent 3,7 grs de SO^2 combiné et 1,3 gr. de SO^2 libre.

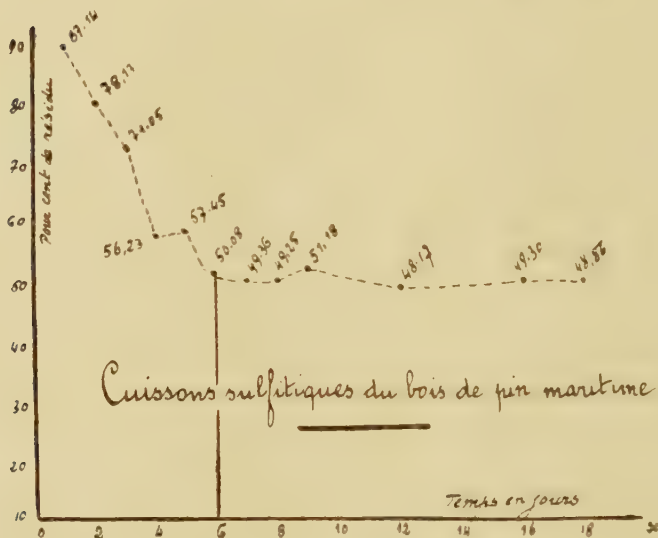
Les cuissons effectuées sur de la farine de bois passant au tamis de 60, ont été conduites de la façon suivante :

Le bois (10 gr.) était introduit dans de petites fioles de 150 cm^3 hermétiquement bouchées, avec 100 cm^3 de la lessive sulfiteuse. Plusieurs de ces bouteilles furent chauffées à 98-100° pendant des temps variables : on avait soin d'agiter de temps en temps et tous les deux jours de renouveler la solution acide. Pour chaque essai, correspondant à un temps d'action connu, on déterminait l'insoluble par pesée après séchage.

Les résultats obtenus peuvent être schématisés par la courbe ci-contre.

L'examen de cette courbe montre que, vers le sixième jour, un changement s'est produit dans la vitesse de la dissolution, qui tendit ensuite vers zéro. La cellulose obtenue, à partir de ce sixième jour, est pratiquement délignifiée, car elle se dissout en

totalité dans l'acide sulfurique en donnant une solution très peu colorée. On voit qu'en prolongeant la durée de contact, la solubilisation n'est pas accrue, et comme, d'autre part, on ne tombe pas au-



dessous du rendement en cellulose de 48 %, en utilisant une lessive plus concentrée en SO_2 libre (lessive industrielle contenant 22 % de SO_2 libre), on peut admettre que la définition donnée par Klason pour les celluloses industrielles est satisfaisante.

La lignine (7)

La lignine ou substance incrustante des membranes cellulósiques, qui peut être encore considérée comme l'ensemble de ce que Frémy désignait autre-

(7) Voir par exemple : Fuchs : Die Chemie des Lignins, J. Springer, éd., Berlin (1926); Dupont : Etat de nos connaissances sur la chimie de la lignine, *Chimie et Industrie*, vol. 19, n^{os} 1-3 janvier et mars 1928.

fois sous le nom de cutose et de vasculose, est après les celluloses, le constituant le plus important des bois. La lignine n'est pas une unité chimique, mais sans doute un mélange de corps à divers degrés de transformation; son poids moléculaire est inconnu, et on ne possède même pas, comme pour la cellulose, une formule élémentaire définie. Il y a, en outre, une différence marquée entre la lignine, telle qu'elle existe dans les végétaux, ou *lignine d'origine*, et les *lignines isolées*, qui obtenues par les méthodes chimiques, toutes plus ou moins brutales, ont déjà subi des transformations profondes.

La lignine d'origine peut être caractérisée par les réactions colorées qu'elle donne avec les amines et les phénols. L'une des plus caractéristiques est la coloration rouge-violacée, obtenue en milieu chlorhydrique avec une solution alcoolique de phloroglucine. Elle donne, d'autre part, et en dehors des réactions précitées, quelques autres colorations caractéristiques, telles celles de l'eau de Javel (Combes), du permanganate (Maûle) et du ferrycyanure de potassium (Cross et Bévan).

Mais toutes ces réactions ne sont pas spécifiques et il n'est pas démontré d'une façon absolue qu'elles sont attribuables au complexe lignine dans son ensemble.

Les lignines isolées peuvent être classées en deux groupes principaux :

1° Ceux qui, solubilisant les constituants du bois autres que la lignine, laissent cette dernière insoluble.

2° Ceux, au contraire, qui solubilisent la lignine et laissent, comme insoluble la cellulose.

Dans le premier groupe, on connaît :

a) La *lignine chlorhydrique* obtenue, soit en saccharifiant à froid la cellulose par de l'acide chlorhydrique surconcentré (Willstätter et Zechmeister), soit par de l'acide étendu (König et Rump), soit enfin par de l'acide chlorhydrique gazeux (Krull).

b) La *lignine sulfurique* (Klason) obtenue en traitant la farine de bois à froid par de l'acide sulfurique contenant de 60 à 75 % de H_2SO_4 .

Les lignines isolées du second groupe sont beaucoup plus nombreuses; les principales, actuellement indiquées dans la littérature, sont les suivantes :

a) Les *alkali-lignines* obtenues par dissolution de la lignine dans un alcali (formation d'un lignate soluble) et régénération par précipitation acide. Holmberg et Wintzel distinguent une α -*alkali-lignine* insoluble dans l'alcool, et une γ -*alkali-lignine* soluble. Ces *alkali-lignines* sont amorphes et ne correspondent pas à une formule élémentaire constante; elles ne possèdent plus les réactions de la lignine originelle. Par action ménagée des alcalis, on obtient des produits qui semblent plus purs : tels, par exemple, les *alkali-lignines* de Bechmann et Liesche (lessivage du bois avec une lessive sodique aqueuse-alcoolique), de Powell et Whittaker, de Paschke (lessive de Na_2CO_3) et la *méta-lignine* de Dorée et Barton-Wright (extraction sodique sous faible pression après purification très complète du bois).

b) Les *acides lignine-sulfoniques* : ces acides sont régénérés des liqueurs sulfitiques de papeterie qui les contiennent à l'état de combinaisons salines sulfoniques, soit par précipitation avec les acides minéraux, (Klason distingue un acide α -*lignine-sulfonique*, précipitable de la liqueur sulfitique par

la β -naphthylamine, et un *acide β -lignine-sulfonique*, non précipitable dans les mêmes conditions), soit par relargage à l'aide du chlorure de sodium, des sels des acides sulfoniques des liqueurs sulfitiques concentrées, soit enfin par dialyse.

c) La *lignine primaire*. Par traitement du bois, avec une solution chlorhydrique alcoolique, Grüss obtient un produit blanc cristallisé fondant à 160°. Ces expériences reprises méthodiquement par Friedrich et Diwald avec du bois de sapin, préalablement purifié, ne leur permirent pas d'obtenir la lignine cristallisée de Grüss, mais un produit assez proche de la lignine d'origine, et dénommé par eux « *lignine primaire* ».

Nou avons refait cette lignine avec du bois de pin maritime, et obtenu par ce procédé, avec un rendement de seulement 5,35 % une lignine assez claire, non cristallisée, donnant les réactions colorées avec les amines et les phénols.

d) La *lignine phénolique* obtenue par extraction du bois avec le phénol à 180° (Bühler), ou à 90°, en présence de traces d'acide chlorhydrique (Kalb et Schøeller). Les lignines régénérées par entraînement de la majeure partie du phénol à la vapeur d'eau et addition d'éther, sont en réalité des combinaisons de la lignine avec le phénol.

e) Les *chloro-lignine*. Dans le procédé d'extraction de la cellulose, suivant la méthode de chloration de Cross et Bevan, la lignine se trouve transformée en chloro-lignine, soluble dans les alcalis et les sulfites alcalins. Smidt obtient aussi une chloro-lignine par action du bioxyde de chlore.

Tous ces produits sont mal définis et peu étudiés.

f) On peut aussi extraire les matières incrustantes du bois, grâce aux oxydants (KMnO_4 , HNO_3 par exemple), mais les lignines obtenues sont très dégradées. Un produit non défini est obtenu d'après Karrer et Badding en utilisant le bromure d'acétyle.

g) *L'hadromal*. — Enfin, Czapeck obtient par traitement du bois avec du chlorure de zinc, mais avec un rendement ne dépassant pas 0,2 %, un produit blanc cristallisé fondant mal entre 75 et 80° et qu'il dénomme « hadromal ». Cet hadromal donne les réactions colorées de la lignine d'origine.

Afin de comparer les diverses lignines simples d'extraction, nous avons re préparé les principales en prenant comme matière première le bois de pin maritime. Celui-ci était extrait, au préalable à l'éther sulfurique, et séché dans le vide à 100°. Dans le tableau suivant, résumant les résultats obtenus, nous avons mentionné : les rendements, l'analyse élémentaire, le pourcentage en groupes méthoxyles, les cendres, la réaction avec la phloroglucine chlorhydrique et la solubilité dans les principaux solvants organiques. (Voir page 33.)

Ce tableau nous montre que les lignines de pin maritime contiennent de 63 à 68 % de carbone, de 5 à 7 % d'hydrogène, et de 10 à 17 % de OCH_3 . Il est impossible d'éliminer complètement les pentosanes, et quoique nous ayons dialysé les lignines, nous n'avons pu non plus les obtenir absolument exemptes de cendres.

Les différences constatées, entre les diverses lignines d'extraction semblent surtout tenir à leur non homogénéité; la teneur en OCH_3 est très variable; Powell et Whittaker pensent que toutes les lignines sont des dérivés diversement

Lignine de	Procédé d'extraction	Rendement % du bois anhydre	Cendres % de la lignine	Analyse élémentaire de la lignine complexe de cendres C % H %	OCH ³ % de la lignine complexe de cendres	Pentosanes % de la lignine complexe sans cendres	Réact. avec le chlo- rhy. de phlorogluc.	Ether, C ₂ H ₆	Solubilité dans		
									Alcool	Acétone	Ac. acétique
Sulfurique	H ² SO ⁴ 60 % à froid.....	29.98	2.95	63.80	5.20	13.87	—	I	I	I	I
Chlorhydrique	HCl surconcentré à froid.....	29.25	2.72	65.93	5.37	13.55	—	I	I	I	I
Primaire	HCl, puis alcool (suivant la méthode de Friedrich et Diwald).....	5.35	1.02	64.06	6.84	18.01	—	I	S	PS	»
Phénolique	Phénol — 0,3 % HCl — 1 h. à 90°....	32.30	1.09	65.98	4.97	12.98	—	I	S	S	S
Alcali-lignine	Cuison du bois avec 30 % de NaOH en solution à 6 %, 8 h. à 175°. Pré- cipitation par HCl.....	22.48	2.74	63.73	5.97	14.73	—	I	PS	PS	S
Alcali-lignine	Cuison du bois avec 30 % de NaOH en solution à 7 %, 48 h. à 200°. Pré- cipitation par HCl.....	»	2.13	»	»	10.27	—	I	PS	I	PS
λ, alcali-ligni- ne	Cuison du bois avec 30 % de NaOH en solution à 6 %, 8 h. à 175°. Pré- cipitation par HCl et extract. à l'alcool.	17.54	0.98	63.70	5.99	14.97	—	I	S	»	S
α alcali-ligni- ne	Comme ci-dessous mais lignine inso- luble dans l'alcool.....	4.94	0.92	64.21	6.14	13.95	—	I	I	»	PS
Alcali-lignine	Précipitée des liqueurs de pâtes Kraft	17.78	3.73	63.97	6.09	14.78	—	I	PS	PS	S
Lignine- soude-alcool	Extraction à froid par lessive aqueuse alcoolique. (2 % NaOH). Précipit. par HCl.....	11.45	0.96	»	»	15.99	(+)	I	PS	PS	S
Alcali-lignine	Extr. par Na ² CO ³ 6 % à 5 kg. de pres..	»	1.45	65.95	5.83	14.22	(+)	I	S	PS	S
Méta-lignine	Suivant la méth. de Dorée et Wright	16.95	0.41	67.74	5.38	16.89	+	I	S	S	S

+ Réaction positive très nette.
 — Réaction négative.
 (+) Réaction positive faible.

I Insoluble.
 S Soluble. PS. Partiellement so-
 luble.

méthoxylés d'un même polyalcool : le *lignol* $C^{38}H^{30}O^4 (CO_2)^2 CHO-(OH)^9$.

Toutes les lignines indiquées dans le tableau précédent se présentent sous forme de poudres amorphes variant du jaune clair au brun foncé, différemment solubles dans les solvants organiques; seules, quelques-unes d'entre elles, obtenues par action ménagée du réactif d'extraction, donnent encore des réactions colorées.

Le rendement est très variable suivant la méthode employée : seules les méthodes sulfurique, chlorhydrique et phénolique, pourront servir pour la détermination quantitative de la lignine dans le bois.

On a donné de nombreuses formules développées de la lignine, mais aucune n'est satisfaisante. La lignine contient des groupes oxhydryles libres (dont certains se trouvent déjà dans la lignine d'origine soit méthylés, soit acétylés), des groupes carbonyles et peut-être un groupe aldéhydique. L'étude de la pyrogénéation, de l'oxydation, de la déshydrogénation et de la distillation, a permis de déterminer que la lignine comporte, dans sa molécule, des chaînes aliphatiques, des noyaux homocycliques, aromatiques ou hydroaromatiques, et des noyaux hétérocycliques.

Les Oléorésines (8).

La composition des produits de sécrétion des plantes est excessivement variable suivant l'espèce considérée. Nous nous occuperons ici seulement des oléorésines du pin maritime. Tout le monde connaît

(8) Voir par exemple : Vèzes et Dupont : Résines et Térébenthines, Baillière, éd.; Dupont : Les constituants acides des résines de conifères, conférence faite devant la Société chimique de France, 7 mai 1923; G. Rouin : Où en sont nos connaissances sur les acides résiniques, *Bull. Inst. Pin*, n° 59; Michaud : (*loc. cit.*).

ce suc oléorésineux qui s'écoule des incisions ou des « carres » pratiquées dans l'aubier de pin et que l'on désigne sous le nom de « *gemme* ». Cette gemme se présente sous l'aspect d'un mélange d'une masse solide cristallisée presque blanche et d'un liquide visqueux. Par essorage, on sépare les constituants solides ou « galipot » et l'essence de térébenthine.

Le galipot est essentiellement constitué d'un mélange de plusieurs acides que l'on désigne sous le nom d'*acides térébenthéniques*, afin de les différencier des acides de la colophane qui sont des acides térébenthéniques pyrogénés et qui sont appelés *acides colophaniques*.

Tous les acides térébenthéniques ont même formule : $C^{20}H^{30}O^2$; ils ont des propriétés excessivement voisines et sont en particulier très oxydables.

On connaît actuellement :

1° Les acides pimariques (dextro et lévo-pimarique);

2° Les acides sapiniques (alépique, pinéique, β -sapinique).

Tous ces acides se transforment, sous l'action de la chaleur, ou des acides minéraux, en acide abiétique (lévo et dextro) et en un mélange d'acides colophaniques presque inactifs mal définis.

On trouve d'autre part, dans les divers organes du pin maritime et particulièrement dans les bourgeons (9), à côté de la résine normale, des produits non acides en assez grosse proportion.

Quant à l'essence de térébenthine du pin maritime, elle est presque exclusivement constituée de

(9) G. Dupont et M. Soum : Sur les résines et les graisses extraites des bourgeons de pin maritime. *Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux* (séance du 4 novembre 1926).

pinène et de nopinène (pinène : 63 % - nopinène : 27 % - queues : 10 %). Il y a lieu de faire une différence nette entre l'essence ci-dessus obtenue directement par entraînement de la gemme à la vapeur d'eau, et que l'on désigne sous le nom d'« *essence de térébenthine de gemme* », ou simplement « *essence de térébenthine* », et l'« *essence de bois* » qui, obtenue par extraction du bois, soit par la vapeur d'eau, soit par les solvants organiques, a une composition toute différente et est particulièrement riche en produits d'oxydation. Enfin, on peut extraire de certains organes du pin maritime (aiguilles, bourgeons), des essences spéciales riches en éthers terpéniques.

III. — LA COMPOSITION DU BOIS FRAIS DE PIN MARITIME

La composition organique du bois de pin séché à 100° est, d'après M. Michaud (loc. cit.), voisine de la suivante :

$$C = 49,1 \%$$

$$H = 6,13 \%$$

$$O = 43,96 \%$$

$$N = 0,49 \%$$

$$\text{Mat. minér.} = 0,32 \%$$

Le bois frais contient de 35 à 70 % d'eau libre et de 0,2 à 2 % de cendres (suivant les parties de l'arbre considérées). Nous allons, dans ce qui va suivre, étudier d'une part le pourcentage d'oléorésines contenues dans le bois de pin, et de l'autre, la composition du bois dérésiné.

1° Pourcentage d'Oléorésines dans le bois de pin frais.

Voici les résultats obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes :

Pourcentage d'oléorésines dans le pin

Nature des échantillons	Extrait total à l'éther du bois sec	Acides résini- ques %		Essence % du bois anhydre	Ethers et pro- duits neutres %	Auteurs
Aiguilles vertes (pin maritime).....	5.10	1.9	0.20	»	»	Dupont et Michaud
Rameaux et bourgeons (pin maritime)...	4.85	2.26	0.22	»	»	d ^o
Bourgeons (pin maritime).....	7.64	4.83	0.48	»	2.05	Dupont et Soum
Pommes (pin maritime).....	»	1.8	»	»	»	Dupont et Michaud
Branches (pin maritime).....	3.55	1.5	0.10	»	»	d ^o
Étage de nœuds (pin maritime).....	5.10	4.8	»	»	»	Soum
Troncs pins maritimes non gemmés	0.65 à 17.07	0.63 à 14.79	0.02 à 2.28			
(sur 50 échantillons)	(moy. : 2.08)					
Troncs pins maritimes gemmés.....	1.73 à 32.30	1.62 à 22.80	0.11 à 9.5			d ^o
(sur 50 échantillons)	(moy. : 7.13)					
Souche fraîche pin maritime.....	10.0	4.4	0.20	»	5.40	d ^o
Souches fraîches épicéa.....	1.62 à 9.25	»	»	»	»	
Tronc de pinus sylvestris.....	1.63	»	»	»	»	Hugo Müller
— pinus palustris.....	6.32	»	»	»	»	Schorger
— pinus strobus.....	4.54	»	»	»	»	Flecek et Ritter

De ces chiffres, et d'autres non mentionnés ici, nous pouvons conclure que seul le bois gemmé est très riche en oléorésines. Nous avons bien trouvé, dans quelques cas exceptionnels, des teneurs pour les pins non gemmés atteignant 17 % (10), mais ceci est rare et le plus souvent les troncs de pins maritimes non gemmés ne contiennent que de 1 à 3 % d'oléorésines.

2° Composition du bois de pin frais dérésiné.

(Voir tableau page 39)

Cette composition du bois de pin est assez variable d'un échantillon à un autre; ceci est dû à de nombreux facteurs tels que : âge de l'arbre, nature du sol, exposition, temps de coupe, gemmage, etc.

M. Paty (11) qui a étudié d'une façon méthodique l'influence des principaux de ces facteurs (sur le pin maritime) déduit de ses recherches les conclusions suivantes :

a) Influence de l'âge.

La teneur en pentosanes semble d'abord croître jusqu'à un maximum voisin de 10 %, et qui doit se produire aux environs de 5 ans; puis elle décroît constamment à mesure que l'arbre vieillit, mais de façon assez lente.

La variation des méthylpentosanes, sauf une petite perturbation dans les premières années, paraît avoir la même allure.

Le pourcentage en lignine croît de façon continue et très lentement : dans un intervalle de 50 ans,

(10) Le bois de ces pins semblait sain, mais les arbres étaient de mauvaise venue.

(11) M. Paty : Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux (1926); *Bull. Inst. Pin*, n° 31, (1926), n° 32, (1927).

Composition du bois de pin dérésiné

Nature des échantillons	Constituants pour cent du bois dérésiné anhydre						Auteurs	
	Cellulose				Lignine	Pentosa- nes		Méthyl- pentosa- nes
	totale	α	β	γ				
Tronc pin maritime 50 ans.....	56.00	38.75	6.46	10.79	32.23	9.13	1.18	Michaud
Pin âgé de moins de un an.....	»	»	»	»	»	5.59	1.94	Paty d ^o
Pin âgé de deux ans.....	37.29	23.03	2.58	11.76	30.89	6.78	1.79	Soum d ^o
Pins non gemmés (moyennes).....	54.19	36.18	6.64	11.37	33.1	»	»	Paty d ^o
Pins gemmés (moyennes).....	52.15	33.40	4.78	13.97	32.4	5.76	0.88	Llopis Soum d ^o
Aiguilles pin maritime.....	29.70	18.89	2.30	8.50	31.8	8.48	0.96	
Rameaux pin maritime.....	34.55	20.79	3.15	10.60	31.8			
Pin maritime espagnol à crochets (59 ans).....	54.20	32.20	8.90	13.10	33.8	4.89	0.40	
Laricio de Corse.....	57.18	41.06	16.12	»	30.7	»	»	
Laricio d'Autriche.....	50.24	»	»	»	31.8	»	»	

la variation ne dépasse pas 4 %; le bois de pin s'incrute un peu plus vite quand il est jeune, puis la teneur semble tendre vers une limite inférieure à 35 %.

Les proportions de cellulose totale et de cellulose α croissent d'abord assez rapidement jusqu'aux environs de 20 ans, puis l'allure de la variation se ralentit, et les teneurs ont l'air de tendre vers des limites inférieures à 60 % pour la cellulose totale et 40 % pour la cellulose α . Les quantités de cellulose β et γ paraissent varier de façon non uniforme à mesure que l'arbre vieillit. Les maxima prennent des valeurs de plus en plus grandes, qui sont d'ailleurs plus fortes pour la cellulose γ que pour la cellulose β . Enfin les écarts maxima sont sensiblement égaux pour les deux variétés de cellulose (3 à 4 %). De plus, la croissance des proportions de cellulose totale et de cellulose α est plus rapide que celle des proportions de lignine.

Le bois en vieillissant s'enrichit donc en corps oxydés et facilement hydrolysables (β et γ cellulose), mais surtout en cellulose totale et lignine, et ceci est accompagné d'un appauvrissement en pentosanes et hexosanes, c'est-à-dire en sucres.

b) Influence du temps de coupe.

Les pins de coupe fraîche sont un peu plus riches en cellulose totale et en cellulose α que ceux abattus depuis quelques années déjà, ces derniers contiennent par contre un peu plus de cellulose γ et de pentosanes (au maximum 0,5 %). Quant à la lignine, il n'y a pas de différence appréciable.

c) Influence du gemmage.

Le gemmage récent provoque une réduction sen-

sible des teneurs en pentosanes et en celluloses (cellulose totale et cellulose α). Le temps et l'intensité du gemmage accentuent ces variations et on constate que la quantité de lignine décroît elle aussi de façon sensible, tandis que la teneur en γ -cellulose croît.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DES BOIS ALTÉRÉS

Bois de Pin ayant subi l'attaque microbienne et l'attaque parasitaire.

Le pin maritime des Landes est si bien dans son aire et sa station, que ses peuplements ne subissent pas, de ce fait, de ravages trop considérables. Malgré tout, c'est par centaines qu'il faudrait énumérer les parasites de toutes sortes qui vivent aux dépens du pin, depuis le jeune semis jusqu'à la souche morte qui reste dans le sol après l'abatage de l'arbre.

Sans entrer ici dans une énumération fastidieuse qui serait par ailleurs très incomplète, nous citerons seulement ici les principaux, en nous référant aux travaux de M. Feytaud (12), ainsi qu'à un récent article de M. Buffault (13).

(12) Dr Feytaud : Sur quelques insectes du pin maritime, Congrès international du vin et du pin maritime, Bordeaux, juin 1928. Voir *Bull. Inst. Pin* (1928); Les parasites du bois de pin, Cong. int. vin et pin mar. Bordeaux (1928). Voir *Bull. Inst. Pin*, février 1929, *La Cité des termites*.

(13) Buffault : *Sud-Ouest Economique* (mai 1927).

Certains insectes, comme les Chenilles de Tordeuses et surtout comme la fameuse Processionnaire (*Cnethocampa pityocampa*, Schiff) détruisent les aiguilles ou les jeunes rameaux. A l'état d'insectes adultes, les hylobes (*Hylobius abietis*, L.) rongent les écorces des jeunes pins et les Myélophiles (*Myelophilus piniperda*, L. et *Myelophilus minor*, Hartig) minent et coupent les pousses vertes. La chenille d'une Pyrale (*Dioryctria splendidella*, Herr. Sch.), qui a la propriété singulière de vivre au milieu de la résine, creuse une galerie circulaire autour des troncs d'âge moyen, dont elle provoque la cassure.

Le retentissement de leurs dégâts sur la constitution même du bois est relativement faible et forcément indirecte. Bien plus direct est celui des dégâts occasionnés par la ponte et par le développement larvaire des deux mêmes sortes de Coléoptères (Hylobes et Myélophiles) et de plusieurs autres (Pissodes, Bostryches) qui minent les troncs et les souches entre écorce et bois.

Plus net enfin celui des dégâts des coléoptères pénétrant franchement dans la substance ligneuse, tels les Bostrychides *Xyloterus lineatus*, *Xyleborus Curygraphus*, *Ergates faber*.

Un autre longicorne, l'*Hylotrupes bajulus*, L., assez rare dans la forêt, semble spécialisé dans l'attaque des bois résineux ouvrés, charpentes et planchers des maisons, dont il détruit surtout les parties d'aubier. C'est un des insectes les plus dangereux pour l'avenir du bois de pin; il est presque aussi dangereux que le Termite lucifuge (*Reticulitermes lucifugus*, Rossi), dont les colonies sont malheureu-

sement si communes dans les souches de la forêt et dans les boiseries des édifices du Sud-Ouest.

Le Termite ne se contente pas de détruire le bois en le creusant de galeries multiples dans le sens des fibres; il peut aussi reconstituer certaines parties au moyen de la substance ligneuse remaniée dont il tapisse habituellement ses couloirs (14).

Parmi les champignons, les principaux sont :

a) Dans la forêt, d'une part, l'Armillaire (*Armillaria mellea*), bien étudié par M. Guyot (15), et qui se propage de proche en proche en tache d'huile, d'arbre en arbre au niveau des racines.

d'autre part, le polypore « *Trametes pini* », qui « chauffe » le bois des vieux pins et produit sur eux des sortes d'entablements en saillie correspondant à l'appareil fructifère;

b) Dans les maisons, le Mérule (*Mérulius lacrymans* Wulf), qui est très redoutable. Le bois atteint par ce parasite devient brunâtre et perd toute sa résistance; il se fendille à la fois dans le sens de la longueur des fibres et dans le travers. Le mérule demande, pour se développer, de l'humidité, une température assez élevée et de l'obscurité.

Nous avons étudié divers échantillons de bois altérés :

1° Bois de pin ayant pourri dans le sol, ou sur le sol (après l'abatage de l'arbre). Le bois a été

(14) Dr Feytaud et M. Soum : *Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux* (séance du 14 mars 1929).

(15) Guyot : *Bull. Inst. Pin*, décembre 1928.

attaqué par une foule de microorganismes, insectes, champignons, etc.

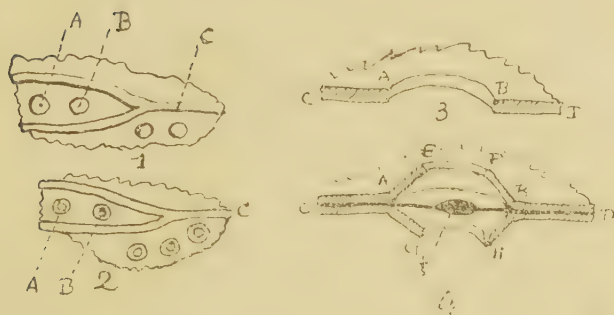
2° Bois de pin attaqué par des parasites qui ont pu être caractérisés. Nous avons analysé des échantillons envahis par le *Trametes pini*, le *Mérule pleureur*, l'*hylotrupes bajulus* et le termite lucifuge.

1. — BOIS POURRIS DANS LE SOL ET SUR LE SOL

Nous avons comparé divers échantillons de bois de pin correspondant à des stades plus ou moins avancés de pourriture. La souche « P », que nous avons étudiée plus particulièrement et qui était presque entièrement pourrie, provenait d'un pin de 40 ans environ abattu à Saint-Médard il y a une quinzaine d'années. Le bois de cette souche « P » est très spongieux et a une couleur marron clair; il contient seulement 1,62 % d'humidité.

A l'examen microscopique, nous avons décelé les ponctuations aréolées qui caractérisent les bois de gymnospermes, mais tandis que dans une coupe radiale d'un morceau de bois de pin maritime, prélevé sur un arbre vivant, ces ponctuations aréolées sont vues sous la forme de *deux cercles concentriques*, on ne voit plus dans une coupe radiale de la souche « P », qu'*un seul cercle*. Les ponctuations du bois altéré sont donc réduites à leur pourtour extérieur : ce sont de simples perforations (voir croquis et légende page suivante).

ÉTUDE MICROSCOPIQUE DU BOIS DE PIN SAIN ET DU BOIS DE PIN POURRI



LEGENDE (*)

1. Coupe radiale dans un fragment de la souche « P ».

A, B : punctuations aréolées sur la membrane radiale d'un vaisseau ligneux (trachéide), vues de face.

C : coupe de la paroi du même vaisseau.

D : terminaison en biseau du trachéide de gauche au point où il rejoint le trachéide qui lui fait suite vers la droite (non représenté dans la fig. 1). G = 430.

2. Coupe radiale dans un morceau de bois de pin maritime prélevé sur un arbre vivant (tronc).

Mêmes lettres que pour la figure 1.

On remarquera que les punctuations aréolées du bois frais sont vues sous la forme de deux cercles concentriques. Tandis que sur le bois pourri il n'y a qu'un seul cercle. G = 430.

3 et 4. Punctuations aréolées dans le bois altéré et dans le bois frais. Coupes schématiques montrant en perspective les portions avoisinantes des membranes. G = (430 × 6). Dans le bois pourri la punctuation est réduite à son pourtour extérieur : c'est une simple perforation. Dans le bois frais, cette perforation est recouverte, en dessus et en dessous, par deux troncs de cône de lignine et de cellulose accolés par la base, A E F B (moitié du tronc de cône supérieur), A G H B (moitié du tronc de cône inférieur), séparés par un fin diaphragme de pectose AB, qui en son centre, est renflé en lentille biconvexe I. Tout cet appareil a disparu dans la souche « P ».

(*) Nous devons cette étude microscopique à l'amabilité de M. Bargues, assistant à la Faculté des Sciences, à qui nous adressons ici tous nos remerciements.

Le tableau ci-dessous contient l'analyse de divers bois pourris. Tous les échantillons étudiés ici ont sensiblement conservé *leur volume primitif*, mais ont subi une réduction importante de leur poids initial : la souche « P » en particulier est devenue très légère et a seulement une densité apparente de 0,28 à 0,37 (contre 0,5 à 0,6 en moyenne pour le bois de pin sain). Ceci montre qu'une partie du bois a été détruite sous l'effet des agents de la pourriture.

Nature du bois de pin	Composition % en poids du bois anhydre et sans cendres préablement extrait à l'éther	
	Cellulose totale (par chloration)	Lignine (insoluble dans l'acide sulfurique)
<i>1^o Tronc d'un jeune pin (éclaircissage), coupé à 1^m25 au-dessus du sol.</i>		
Prélèvement à l'abatage (bois sain P ₀)	54.75	33.12
Prélèvement 18 mois après (bois P ₁)	48.99	39.74
Prélèvement 30 mois après (bois P ₂)	34.93	44.05
<i>2^o Souches ayant subi dans le sol l'attaque microbienne.</i>		
Souche (arbre 15 ans environ) ayant séjourné un an dans le sol :		
Partie saine	56.02	33.50
Partie partiellement pourrie (P ₃) . . .	51.86	39.73
Souche vieux pin, séjour 3 ans dans le sol, terrain humide (P ₄)		
	38.77	48.28
Souche ayant séjourné environ 7 ans dans le sol :		
(P ₅)	24.73	71.05
(P ₆)	15.08	80.91
Souche délavée par l'eau de la mer (P ₇)	19.00	79.05
Souche 40 ans, ayant séjourné 15 ans dans le sol (P)	6.31	88.00

Les bois partiellement pourris P₁ et P₂ donnent, et avec la même intensité que le bois témoin P₀, la

réaction colorée avec le chlorhydrate de phloroglucine; les lignines phénoliques des bois P_1 et P_2 n'ont pas subi de modifications profondes : elles ont la même composition élémentaire et contiennent le même pourcentage de $O.CH^3$ que la lignine du bois sain.

	%, de la phénol-lignine		
	C	H	$O.CH^3$
Bois Po.....	64,22	4,89	13,76
Bois P_1	63,52	4,58	12,99
Bois P_2	65,13	4,61	13,68

C'est donc une partie de la cellulose qui a été, dans les bois P_1 et P_2 détruite par les pourritures, les insectes et les intempéries.

Un phénomène d'altération tout à fait analogue se produit quand les souches pourrissent dans le sol (souche P), mais ici, quand l'altération est profonde, la destruction de la cellulose est accompagnée d'une transformation de la lignine (réactions colorées plus faibles, pertes de groupes $O.CH^3$ et de groupes OH; voir V^e partie). Dans ce cas, la cellulose ayant en majeure partie disparu et le complexe « ligno-cellulose » étant par conséquent détruit, la lignine des bois pourris devient en partie directement extractible par l'alcool, la pyridine, l'acétone et la soude (à la pression normale).

Pour la souche P :

Extractible par :

alcool :	46,08 %	} du bois anhydre
acétone	56,72 %	
pyridine	58,40 %	

II. — BOIS ATTAQUES PAR LE TRAMETES PINI, LE MERULE PLEUREUR, L'HYLOTRUPES BAJULUS ET LE TERMITE LUCIFUGE.

Nous avons choisi des échantillons très attaqués pour lesquels la transformation du bois était presque totale. Ces échantillons, qui donnent encore les réactions de la lignine originelle (voir V^e partie) sont en partie solubles dans l'alcool, l'acétone et la pyridine. Ils contiennent :

Nature du bois de pin altéré	Composition % du bois extrait à l'éther et complé sans cendres	
	Cellulose totale (par chloration)	Lignine (insoluble sulfurique)
Pin attaqué par le trametes pini (T).....	T ₁ } 40.25	43.75
	T ₂ } 21.57	57.15
Pin attaqué par le merule pleureur (M) M ₁ }	0.00	77.85
	M ₂ } 0.05	82.05
Pin attaqué par le capricorne domestique (H).....	34.45	57.26
Pin attaqué par le termite lucifuge (Tl)....	22.53	50.41

Donc, comme le bois attaqué par les pourritures, celui attaqué par les parasites précités subit une destruction notable de la cellulose tandis que la lignine est conservée (en grande partie tout au moins) mais subit des transformations notables: les phénol-lignines de ces bois donnent respectivement à l'analyse :

	% de la phénol-lignine		
	C	H	O.CH ³
T ₂	64.05	5.22	11.55
M ₂	64.99	5.70	8.99
H.....	63.72	4.51	12.63
Tl.....	62.73	4.67	9.87

TROISIÈME PARTIE

LES BOIS GRAS

En dehors des altérations fréquentes du bois que nous avons mentionnées dans la seconde partie de ce travail, altérations qui correspondent à une destruction partielle de la cellulose et des résines et à une transformation notable de la lignine originelle, on rencontre souvent chez certains conifères (pins, cèdres, etc.), une transformation d'un ordre tout à fait différent.

Dans certaines conditions, et après l'abatage de l'arbre, la souche restant dans le sol se transforme en « *bois gras* » ; elle devient extraordinairement riche en résine (jusqu'à 40 %) ; la cellulose et la lignine conservent en même temps que leurs qualités mécaniques, leurs caractères chimiques.

Ces souches grasses se pourrissent partiellement, mais cette pourriture attaque les parties extérieures de la souche, et respecte, pendant de nombreuses années, les parties intérieures, très résineuses.

Ce phénomène d'enrichissement des souches en résine est de la plus haute importance, puisque le bois gras qu'il produit et qui constitue le « *light-*

wood » des Américains, est la matière première recherchée et nécessaire pour la fabrication des goudrons de qualité ou des résines d'extraction : 10 % des produits résineux américains sont obtenus aujourd'hui par le traitement du « light-wood » et tout le goudron fameux de Norvège provient de la distillation des vieilles souches grasses de pin sylvestre.

ETUDE PRATIQUE DES BOIS GRAS

Pour extraire du « light-wood » les résines et les essences de bois qu'il contient, trois procédés principaux sont de nos jours utilisés :

- 1° Extraction par dissolution;
- 2° Extraction par distillation destructive;
- 3° Extraction comme sous-produits de la fabrication de la pâte à papier.

1° Extraction par les solvants.

C'est ce procédé qui donne les produits de plus grande valeur et les plus voisins des colophanes et des essences de gemme. Il semble donc que c'est à lui qu'on devrait toujours s'adresser si des considérations d'ordre pratique n'intervenaient pas. En effet, cette extraction est coûteuse (perte de solvant; force motrice nécessaire pour réduire le bois en copeaux) et ne pourra être avantageusement appliquée que quand on traitera des bois gras très riches (en pratique, 20 à 25 % de résine) ou quand on aura, par ailleurs, une utilisation rémunératrice des copeaux dérésinés (fabrication de pâte sulfitique par exemple).

Dans la plupart des cas, l'essence (contenant environ la moitié de l'huile de pin initialement contenue dans le bois gras) sera d'abord recueillie par entraînement à la vapeur d'eau (16), et les copeaux résiduels, extraits soit avec des solvants alcalins, soit avec des solvants organiques.

L'extraction avec les solvants alcalins (soude, potasse, ammoniacque) (17) doit être rejetée de préférence, car la soude et la potasse donnent des résines de mauvaise qualité, souillées d'impuretés dissoutes par l'alcali en même temps que la résine (lignine, héli-celluloses, résines oxydées, etc.), et l'extraction ammoniacale se fait toujours avec une perte trop grande de réactif.

L'extraction par les solvants organiques a donné au contraire, en Amérique, d'excellents résultats : maintenant, la *gazoline* est utilisée d'une façon courante; on peut aussi extraire avec la *benzine*, le *toluène*, le *sulfure de carbone*, mais ces derniers dissolvants ont l'inconvénient de dissoudre plus de résine oxydée que la gazoline. Enfin, pour éviter les risques d'incendie, on a proposé d'utiliser des solvants incombustibles tels que le *tétrachlorure de carbone* ou le *trichloréthylène*, mais ces corps ont l'inconvénient d'attaquer partiellement le métal des extracteurs.

Il est évident qu'au point de vue industriel, la récupération du solvant sera de la plus haute importance : dans une opération bien conduite, les pertes ne devront pas dépasser par tonne de bois traité, 20 à 25 kilogrammes de solvant.

(16) Voir : Industrie des produits résineux à partir du bois mort des pins des Etats-Unis du Sud, par Scherwood. Traduit par M^{lle} M. Barraud : *La Forêt de Gascogne*, nos 59, 60, 61 (1922).

(17) Benson et Bennet : *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 7, p. 918 (1915) et vol. 9, p. 307 (1922).

Un échantillon de light-wood, que nous avons traité dans ces conditions, nous a donné 24,60 % de colophane (contenant 95,7 % d'acides résiniques) et 9,1 % d'essence. La colophane est très claire et se rapproche du « grade I » des colophanes de gemme; cette coloration est industriellement très variable suivant la marche de l'extraction, aussi en Amérique, distingue-t-on seulement, pour les « wood-rosin », les classes « F » et « E ». Souvent, ces colophanes de bois sont poisseuses, car elles contiennent un assez fort pourcentage d'huile de pin; elles devront être, dans ce cas, soumises à l'entraînement par la vapeur d'eau. Quand l'extraction aura été bien conduite, les « colophanes de bois » obtenues, seront d'excellents succédanés de la « colophane de gemme » et trouveront une utilisation particulièrement intéressante dans le collage du papier (18).

Les essences de bois, extraites par la vapeur, donnent à la distillation environ deux tiers d'*essence de pin* bouillant entre 155 et 178°, assez voisine de l'*essence vraie de térébenthine*, et environ 1/3 d'huile de pin passant au-dessus de 200° (19). Ces essences de pin sont assez fortement odorantes: elles sont améliorées par distillation sur la soude. Nous avons aussi montré, dans des essais effectués à l'Institut du Pin, qu'une désodorisation assez satisfaisante est obtenue par fractionnement dans le vide, par redistillation sur le zinc ou sur l'acide phosphorique, ou encore par agitation, avec l'alcool

(18) Voir M. Soum : L'utilisation de la colophane de bois dans le collage du papier d'après G. F. Kennedy, *Bull. Inst. Pin*, n° 40 (septembre 1927).

(19) Voir G. Dupont : Les essences de térébenthine, *Encycl. L'éauté* (1926).

ou le perchlorure de fer, de l'essence préalablement distillée sur la soude.

2° Extraction par distillation destructive.

Dans la distillation destructive (20) du light-wood, l'essence de bois est entraînée avec l'eau d'hydratation et vient, mélangée avec l'huile de résine produite par la pyrogénéation de la résine, diluer le goudron provenant de la distillation de la cellulose et de la lignine.

Nous avons étudié, comparativement, la distillation destructive de divers bois résineux :

L'appareil semi-industriel utilisé dans nos essais comportait une cornue d'acier de 30 litres environ de capacité, disposée dans un four maçonné, muni d'un jeu de registres permettant de répartir convenablement la flamme d'un foyer à bois, ce qui permettait d'obtenir une température homogène (21). Cette cornue était suivie d'un dégoudronneur à barbotage et de trois réfrigérants en cuivre assurant une réfrigération parfaite des gaz à la sortie. La distillation a été poussée, dans tous les essais, progressivement en huit heures, jusqu'à 500°. Les produits de distillation ont été étudiés suivant les méthodes habituelles (22).

Voici les résultats obtenus :

(20) Voir G. Dupont : Distillation du bois, *Encycl. Léauté* (1924) ; Marillié : La carbonisation des bois, lignites et tourbes, Dunod (1924).

(21) Température déterminée grâce à un pyromètre pénétrant dans la masse du bois.

(22) Voir G. Dupont et R. Lascaud : Action des catalyseurs sur la distillation du bois, *Ann. Off. Nat. comb. liquides*, 2^e année, 1^{re} livraison, pages 21 à 36 (1927).

Nature du bois distillé	Rendements en kilogs, pour 100 kil. de bois anhydre			
	Goudron de décantation anhydre	Goudron de vinaigre	Acide acétique	Méthylène
Bois de pin maritime (moyennes) (23)	15.3	6.1	3.02	0.53
Bois de pin maritime (souches fraîches)	14.8	5.4	5.92	0.49
Bois de pin maritime (souches grasses)	24.7	5.6	1.19	0.70
	(dont 7,0 d'essence)			
Light-Wood de Laricio de Corse (24)	34.9	4.9	1.29	0.82
	(dont 14,6 goudr. lourd, 12,5 goud. fluide et 7,8 essen.)			
Bois de tronc d'épicéa.....	5.15	3.84	1.34	0.56

Ces quelques chiffres montrent l'avantage industriel indiscutable que l'on a de traiter en distillation des bois très résineux : les produits obtenus dans ce cas sont de toute première qualité. Le charbon est généralement dense et a un pouvoir calorifique élevé (25) ; les goudrons sont fluides (26) et contiennent parfois du rétène (formé pendant la distillation).

Quant à l'essence de bois, elle donne, généralement, après simple distillation sur la soude, un bon succédané de l'essence de térébenthine. Un échantillon de l'essence obtenue par la distillation du bois gras de souches de pin laricio de Corse, nous a donné à l'analyse :

Caractéristiques de l'essence :

Densité à 15° = 0.8569

Rotation α_j : — 26°76
 Rotation α_v : — 30°30
 Rotation α_l : — 49°74

(27)

(23) *Loc. cit.* (22).

(24) Il faut noter ici que le light-wood étudié avait subi à l'air et au soleil un séchage assez prolongé ; il avait donc perdu de ce fait une certaine proportion d'essence.

(25) Pouvoir calorifique d'un charbon de light-wood = 3.125 calories.

(26) Pour goudron de light-wood : Fluidité Barbey 25° = 4,08 ; 100° = 591.

(27) α_j , α_v , α_l = rotations sur 10 cms pour les raies jaune, verte et indigo de la lumière de l'arc au mercure.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Indice à } 25^{\circ} \quad n_j = 1,4692 \\ d^0 \quad n_v = 1,4701 \\ d^0 \quad n_i = 1,4768 \end{array} \right\} (28)$$

Couleur : jaunâtre (très faible).

Odeur : particulière des essences de bois.

Acidité : 0,0. (Avant distillation sur NaOH : 0,9 de KOH par K⁰ : limite tolérée pour les essences de gemme : 1,5)

Distillation fractionnée en 5 parties égales.

Fra- ctions	Ebullition	Volume distillé	Densité à 15°	Rotation α_j	Ind. $n_j^{25^{\circ}}$	Acidi- té
1	144°-158°	20 ⁰ / ₀	0,8581	—28°59	1.4615	0
2	158°-159°8	40 ⁰ / ₀	—	—30°46	—	—
3	159°8-161°8	60 ⁰ / ₀	0,8559	—29°95	1.4639	0
4	161°8-165°8	80 ⁰ / ₀	—	—27°96	—	—
5	résidu	100 ⁰ / ₀	0,8564	—16°51	1.4898	0.16

Cette analyse se rapproche assez de celle de l'essence de gemme de Laricio de Corse (29).

3° Extraction comme sous-produit de la fabrication du papier.

Nous avons effectué, suivant le procédé à la soude, une cuisson avec un bois gras contenant 29,15 % d'oléorésines et essence, et 6,75 % d'humidité. A cet effet, le bois était divisé en copeaux de la dimension habituelle en papeterie (1 × 2 × 3 cm) et traité à l'autoclave par 25 % de soude (calculés par rapport au bois compté anhydre) en solution à 6 %. On a élevé lentement (1 h. 30) la pression jusqu'à 7 à 8 kilos et maintenu 4 heures à cette pression. Enfin, on a envoyé dans un réfrigérant, un courant

(28) n_j , n_v , n_i = indices de réfraction pour les raies jaune, verte et indigo de la lumière de l'arc au mercure.

(29) Essence provenant d'une gemme récoltée dans la forêt sectionale de Faux Ispagnac Volturlorgues (La Bessède). M^{lle} M. Barraud : *Thèse*, Université Bordeaux (1928), p. 64.

de vapeur extrait de l'autoclave et prolongé cet échappement pendant une heure vers 8 kilogrammes (en chauffant) et pendant 1 heure encore, entre 8 et 4 kilos (en cessant de chauffer). A la base du réfrigérant, on a recueilli, surnageant l'eau, l'essence de bois; le rendement par rapport au bois compté sec, a été de 8,1 %. Cette essence est exempte de phénols; elle est peu odorante et nettement supérieure à celle obtenue par distillation destructive du bois. Dans l'industrie, cette récupération d'essence, que l'on effectue pendant l'opération du *dégazage*, pourra être rémunératrice, même quand on traitera des bois de pin peu résineux; on compte dans ce cas que l'on peut récupérer, à partir des poteaux de mine et par tonne de cellulose, 6 à 7 kilos d'essence. Dans le procédé au sulfate, l'essence obtenue, souillée de produits sulfurés, est très malodorante; sa désodorisation, difficile, est toujours incomplète. Enfin, dans la fabrication des pâtes sulfitiques à partir de bois résineux, on récupère une essence spéciale, dite « *sulfit-turpentine* », presque entièrement constituée de *p. cymène* pur.

Dans la liqueur noire sodique, une partie de la résine est relarguée sous forme de savon de résine impur, qui, tel quel, pourra servir pour le collage des papiers de qualité inférieure. Nous avons récupéré la résine restant solubilisée, par extraction benzénique de la liqueur noire, précipitée par un acide (30) : cette résine, rouge-rubis, est souillée d'huile que l'on peut entraîner à la vapeur d'eau. Dans notre essai, nous avons récupéré en tout (ré-

(30) Industriellement il serait peut-être intéressant d'utiliser pour cette précipitation les gaz des cheminées.

sine provenant du savon dissous et du savon relargué) 68 % du rendement théorique en résine; il est probable que dans l'industrie on pourrait, grâce à un lavage plus satisfaisant de la pâte, accroître ce rendement. Peut être aussi aurait-on avantage de dérésiner, au préalable, le bois en effectuant à basse pression un lessivage avec une liqueur sodique (soude ou carbonate de soude) faible.

Rappelons ici que, dans le procédé au sulfate, on fait relarguer le savon de résine impur, par addition de soude fraîche. Ces savons de résine donnent, par l'action du bisulfate de soude, une huile résineuse chargée de mercaptans, utilisée en savonnerie, et désignée en Suède « *kiefenol* », ou « *flus-siges-harz* ».

La pâte de bois obtenue à partir du light-wood est à longues fibres et le rendement est normal (pour le bois étudié ici, 39,8 % de pâte facile à blanchir par rapport au bois compté anhydre et exempt d'oléorésines).

ETUDE THEORIQUE DES BOIS GRAS.

MECANISME DE LA RESINIFICATION DU BOIS

Si l'on constate l'enrichissement plus haut signalé de certaines souches en résine, on ne sait, jusqu'à maintenant, ni l'expliquer, ni le provoquer. On sait que les arbres morts avant l'abatage, les arbres jeunes, donnent généralement des souches qui pourrissent, tandis que les arbres vigoureux à l'abatage, et principalement les arbres abattus par l'incendie, ont des tendances à donner des souches grasses.

Cet engraissement du bois dans le sol n'est d'ail-

leurs pas spécial aux pins et se retrouve chez d'autres conifères. Par exemple dans les cèdres, l'essence semble aussi se concentrer dans les souches après l'abatage des arbres; cette propriété est bien connue des indigènes qui se livrent à la fabrication du goudron de cèdre : ils choisissent avec soin les souches de bois gras pour leur travail. Ces souches sont, en général, celles de vieux arbres qui ont été abattus par un procédé très primitif, qui consiste à brûler le pied de l'arbre pour provoquer sa chute.

Pour expliquer cet enrichissement des souches, diverses hypothèses ont été émises (31) :

1° *Durant l'attaque de la souche par la pourriture, il y aurait, dans la partie saine de cette souche, une véritable concentration des oléorésines;*

2° *La souche continuant à vivre dans le sol, transforme ses vivres de réserve en résine destinée à la défendre.* Il faut donc admettre dans cette seconde hypothèse que, tandis que certaines souches (chêne, eucalyptus, etc...) utilisent après l'abatage leurs vivres de réserves pour redonner des arbres par leurs rejets, les conifères, qui eux, ne donnent pas de rejets, les utilisent pour lutter pas à pas contre l'attaque microbienne, en s'imprégnant d'oléorésines. MM. Dupont et Michaud (32) pensent que seule la seconde hypothèse doit être conservée:

Ils indiquent en effet que la quantité de résine existant dans des troncs étudiés par eux, et dont la moitié du volume environ avait été détruite par la pourriture, est bien supérieure à celle qui existe normalement dans une souche fraîche, qui ne con-

(31) *Naval Stores History*, Ed. Thomas Gamble, Savannah (1921), p. 237.

(32) G. Dupont et J. Michaud : Les résines et les huiles extraites du bois de pin maritime, *Chimie et Industrie*, IV^e Congrès, Bordeaux.

tient pas plus d'oléorésines, dans aucune de ses parties, que le reste de l'arbre.

D'un autre côté, s'il y avait concentration, cette concentration devrait s'effectuer avec perte d'essence, et l'on constate au contraire que, dans les souches grasses, la proportion d'essence, par rapport à la teneur en résine, est supérieure à la normale.

On doit indiquer enfin, ici, que cette résinification des souches dans le sol ne permet pas d'admettre que les matières mères, apportées par la sève élaborée, et que des cellules transforment en produits résineux, sont des produits spéciaux, élaborés par les feuilles, comme les parfums dans certaines plantes.

Quels sont donc les produits à partir desquels les cellules résinogènes engendrent les oléorésines ?

Pour éclaircir ce point, nous avons tenté, *en collaboration avec le Service des Eaux et Forêts*, de faire absorber à des pins maritimes, à l'aide de trous percés dans le tronc, des solutions de sucres divers, et autres substances, afin de voir l'influence sur les rendements en résine. L'écoulement résineux a opposé à ces injections un obstacle que nous n'avons pu vaincre, et qui n'existe pas quand on injecte les mêmes solutions à des essences, non résineuses. Pour la même raison, nous n'avons pu, non plus, étudier l'action de corps tels que l'amidon, la dextrine, la caséine, etc..., introduits dans l'arbre à l'état solide.

Phénomène de symbiose.

Nous avons constaté, d'autre part, dans les Landes, que dans certains cas, interviennent des phé-

nomènes de symbiose. Il se fait entre les racines des arbres voisins, des soudures qui permettent des échanges entre les individus. Le Service des Eaux et Forêts nous a signalé le cas d'une souche qui, coupée à une vingtaine de centimètres au-dessus du sol et munie d'une carre, donnait encore, 7 à 8 ans après l'abatage, une récolte en gemme presque normale.

Nous avons nous-même étudié un cas analogue (souche « S » récoltée par le Service des Eaux et Forêts, au Moutchic), qui donnait à l'analyse :

Extrait à l'éther % de la racine comptée anhydre : 38,28.

Acides résiniques % de la racine comptée anhydre : 29,75.

Essence et produits neutres % de la racine comptée anhydre : 8,53

La résine provient ici visiblement d'arbres voisins, jumelés avec des souches par l'intermédiaire de racines soudées. On peut admettre que ce phénomène intervient parfois pour saturer de résine les souches abattues, mais il semble que ces cas sont rares, et ils ne sauraient à eux seuls expliquer l'enrichissement des souches, dans le cas le plus fréquent dans les Landes, d'une coupe rase.

Phénomène de résinose.

Il nous a été donné aussi d'étudier (33) une transformation spéciale du bois de pin en bois gras, transformation qui paraît due à une pourriture

(33) G. Dupont et M. Soum : Sur les transformations subies par les souches de pin dans le sol après l'abatage de l'arbre, *Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux* (1928) et Congrès internat. vin et pin maritime, Bordeaux (juin 1928).

particulière, qui attaque le cœur des racines et se propage graduellement jusqu'à la périphérie. Nous avons observé, dans certaines parties du bois transformé, le mycellium d'un champignon qui est peut-être la cause de cette transformation. Nous désignerons cette pourriture particulière sous le nom de « *résinose* » ; laissant à d'autres le soin d'en étudier plus à fond la nature, nous allons en décrire ici les effets inattendus.

Le bois qui a subi cette transformation est devenu une masse plastique qui se pétrit entre les doigts, et fond dans un tube à essai chauffé. Si la transformation est très ancienne, le bois a l'aspect extérieur du bois pourri; il est jaune brun, friable, mais s'agglomère sous les doigts et fond plus ou moins complètement à la chaleur.

Ce bois pourri est devenu extraordinairement riche en produits résineux : jusqu'à 80 % pour le bois sec. La cellulose a disparu, et la lignine ne possède plus les caractères habituels; elle ne donne plus les réactions colorées et ses propriétés se sont rapprochées de celles des acides humiques. On voit tout de suite l'intérêt à la fois théorique et pratique que présente ce phénomène extraordinaire de résinose.

Au point de vue théorique :

1° Ce qui précède confirme ce que nous pensions déjà : la formation des produits résineux dans le pin ne suppose pas l'élaboration par les feuilles d'une matière mère spéciale. Cette matière mère est produite aux dépens des éléments normaux du bois et il semble que ce soit ici uniquement à partir des hydrates de carbone (de la cellulose dans la souche).

2° Il se pose alors à l'esprit la question importante suivante : Quel est le mécanisme de cette transformation en résine des hydrates de carbone ? Quel est l'agent de cette transformation ?

Cette transformation tout à fait anormale d'hydrates de carbone $(C^6H^{10}O_5)^n$ en terpènes $C^{10}H^{16}$ ou en acides résiniques $C^{20}H^{30}O_2$, ne peut s'expliquer que par l'action d'une diastase réductrice, d'une *résinase* dont il serait téméraire, actuellement, de chercher à préciser la façon d'agir. Mais d'où vient cette diastase ? On peut admettre, ou bien qu'elle est sécrétée par la cellule, sous l'effet de l'excitation produite par le champignon, ou bien qu'elle est sécrétée par le champignon lui-même. La première hypothèse satisfait mieux l'esprit, car elle permet de concevoir, sous son aspect général, la production de la résine dans l'arbre; on comprend très bien, avec cette théorie, la formation pathologique de la résine dans les cellules voisines de la carie, sous l'effet de la « résinase » sécrétée par les cellules blessées. Mais, sous l'effet de cette pourriture particulière, nous voyons que la transformation va jusqu'à la destruction de toute la matière cellulosique du bois.

3° Il vient logiquement à l'idée de rapprocher cette transformation des hydrates de carbone en résine, dans le sol, de la formation de la houille. On sait que, par action des solvants sur la houille, Wheeler et ses élèves séparent les constituants de celle-ci en :

a) *Composé α* : insoluble dans la pyridine et dans le chloroforme.

b) *Composé β* : soluble dans la pyridine, insoluble dans le chloroforme.

c) *Composé γ : soluble dans la pyridine et dans le chloroforme.*

Wheeler considère que ces composés (éléments fusibles de la houille) proviennent des résines. Or, la proportion de ce constituant γ est parfois forte. Il est naturel de penser que le phénomène que nous étudions ici a pu jouer un rôle important dans la formation de la houille, en transformant une partie au moins de la cellulose en produits terpéniques qui, lentement, dans le sol, comme nous le constaterons dans l'étude de la souche fossile « M » dont il est parlé plus loin, se transforment en produits aromatiques, de poids moléculaire élevé.

On peut concevoir qu'une telle action, ou une action analogue a pu se produire à l'époque carbonifère, agissant non seulement sur les souches des arbres, mais encore sur les troncs amoncelés de certaines variétés d'arbres, et a pu ainsi contribuer à la production de houille ou du moins à la partie fusible de celle-ci (constituant γ et peut-être constituant β), tandis que la lignine, ainsi que la cellulose des feuilles et d'autres bois donnaient les matières humiques et les constituants non fusibles du bois.

Au point de vue pratique :

On voit l'énorme intérêt qu'il y aurait à propager sur les souches de nos forêts de pins cette précieuse « résinase », capable de fabriquer, à partir de bois sans valeur, des produits résineux recherchés. Ce problème nous semble digne d'attirer l'attention des mycologues.

ETUDE EXPERIMENTALE DES SOUCHES GRASSES ET DES SOUCHES ATTEINTES DE RESINOSE

La première souche de pin maritime atteinte de résinose, que nous avons eue d'abord en mains, et que nous appellerons « souche R », nous a été envoyée par M. Barrère, à Castets, et provient d'un pin de 65 ans environ, abattu il y a 14 ans seulement. Les racines ont été trouvées dans un sable peu humide. Ni les arbres, ni les souches n'ont été incendiés.

Cette souche « R », assez légère et friable, a l'aspect du bois pourri; on la divise facilement en morceaux; les cassures sont brillantes comme celles de la houille, mais la couleur est jaune clair. Les couches annuelles sont très visibles et ont sensiblement conservé leur écartement. Les fragments, écrasés entre les doigts, donnent une poudre qui s'agglomère, si l'on insiste, en donnant une pâte plastique comme un mastic.

De nouvelles recherches effectuées par notre correspondant dans la même région, lui ont permis de retrouver, sur un bon nombre de souches provenant de la même période d'abatage, la transformation signalée. Sur certaines d'entre elles, nous avons pu observer des stades moins avancés de transformation; le cœur seul de la racine est atteint, les couches périphériques sont restées saines; la partie centrale transformée est, ici, molle, plastique, brune, extraordinairement riche en huiles et en résine.

Nous avons jugé intéressant d'étudier compara-

tivement diverses souches grasses, et cette souche « R ».

Dans ce but, nous avons traité séparément :

- 1° Les résines et graisses extractibles à l'éther;
- 2° Le « bois » extrait.

Sur un essai préliminaire, portant sur une partie particulièrement plastique de la souche R, nous avons trouvé :

— Humidité : 11,7 %.

— Extractible à l'éther : 73,38 % (soit 83,10 % du bois sec).

— Non extractible (bois) : 14,92 % (soit 16,90 % du bois sec).

Ce résultat est remarquable puisqu'il montre que cette souche contient plus de 83 % de son poids de résine (par rapport au produit sec total).

A. — Constituants extractibles à l'éther.

La souche « R » pétrie grossièrement entre les doigts est extraite par l'éther sulfurique dans un appareil à épuisement. Par distillation de l'éther avec une colonne, on a obtenu une poix (oléorésine) rouge-clair, limpide, de saveur amère. Le rendement était ici de 75,62 % du poids du bois initial sec. Cet extrait a été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau à 160° pour séparer l'essence. L'eau distillée avait une réaction acide. Nous avons poussé l'entraînement jusqu'à ce que cette réaction acide disparaisse et que toute l'essence soit récupérée. Nous avons ainsi séparé l'oléorésine primitive en trois fractions :

- α) Essence volatile : 36,44 % de l'oléorésine.
 β) Résine brute : 62,77 % de l'oléorésine.
 γ) Eau chargée d'acides Volatils : 0,79 % (d'acides) de l'oléorésine.

α) ETUDE DE L'ESSENCE.

Couleur jaune vif, odeur forte et caractéristique des essences de bois ordinaires (36,44 % du poids de l'extrait sec).

Caractéristiques :

Densité	d_{15}^{20}	=	0,8942
Rotations	α_j	=	—32°50
—	α_v	=	—37°00
Indices	n_D^{20}	=	1,4869
.....	n	=	1,4813

Distillation fractionnée (au Vigreux 0 m. 50.
Pression de 758 mm.).

Température de distillation	Nature du produit distillé	% distillé en poids
150°-160°	Essence	62,4
160°-270°	Huile de pin	35,0
270°	Queues	2,6

Cette essence de bois est donc une essence normale de bois gras. En tête, la fraction constituant l'essence de pin est analogue à l'essence de térébenthine (fraction très riche en pinène). Les produits de queues sont particulièrement riches en produits oxydés; ils sont à rapprocher des huiles de pin obtenues par entraînement du bois à la vapeur d'eau

(fraction riche en terpinéol) (34). Par agitation avec l'acide sulfurique, suivant la méthode de Tiemann et Schmidt (35) de la fraction 160-170°, nous avons obtenu de l'hydrate de terpine ($C^{10}H^{20}O^2 + H^2O$) caractérisé par son point de fusion de 116°; le rendement était de 49.5 %. Cette essence ne contient pas de cymène.

3) ETUDE DE LA RÉSINE BRUTE.

Pour séparer les produits acides des produits neutres, nous avons traité la solution éthérée de résine par une lessive de soude à 1 % et plusieurs fois lavé à l'éther la solution aqueuse de savon. La solution éthérée donne, par distillation, les produits neutres. De la solution aqueuse de savon, on libère d'abord les acides résiniques par l'action de CO_2 , puis les acides gras (acides forts) par l'action de l'acide chlorhydrique. Nous séparons donc les constituants suivants :

β₁) Constituants neutres : 4,21 % de l'extrait total.

β₂) Acides résiniques : 52,91 % de l'extrait total.

β₃) Acides fixes forts, insolubles : 1,96 % de l'extrait total.

β₁) *Constituants neutres de la résine de bois.*

Onctueux au toucher, jaune clair, soluble dans les principaux solvants organiques; ce produit ne donne pas de réactions colorées avec la phloroglucine chlorhydrique, ni avec les amines. Son indice

(34) Teeple : *J. Am. Chem. Soc.*, t. 30, p. 412 (1908).

(35) Tiemann et Schmidt : *Ber.*, t. 28 (1781).

de saponification est de 96, ce qui montre que ces produits sont, en partie tout au moins, constitués de corps saponifiables. Une partie de ces produits cristallise : par purification dans l'alcool ou dans l'éther, on obtient une très petite quantité d'un corps très bien cristallisé (prismes droits à base rhombe) fondant à 104-105°. Le point de fusion, le système cristallin et l'analyse de ce corps permettent de l'identifier avec de la terpine. Quant aux autres constituants, leur faible proportion ne nous a pas permis de pousser plus loin leur étude, mais celle faite sur la fraction correspondante d'une autre souche nous a permis de caractériser, entre autres éthers, les éthers formique et acétique.

β₂) *Constituants résiniques acides.*

Par l'éther de pétrole, on les sépare en :

Acides oxydés (insolubles dans l'éther de pétrole) : 1,78 %.

Acides résiniques proprement dits (solubles dans l'éther de pétrole) : 51,13 %.

Etude des acides résiniques :

a) Acides résiniques proprement dits : 0 g. 3148 exigent pour leur neutralisation 10 cm³ 5 de NaOH N/10, ce qui correspond à un poids moléculaire calculé de 299. C'est là très exactement le poids moléculaire des acides résiniques normaux ($C^{20}H^{30}O^2 = 302$); cette constitution est démontrée aussi par le résultat de l'isomérisation chlorhydrique, qui transforme à peu près intégralement ces acides en acide abiétique. D'ailleurs, ces acides résiniques cristallisent eux-mêmes directement en partie en solution

alcoolique. ($F = 153-155^{\circ}$ après cristallisation dans l'alcool, formes abiétiques, $\alpha_j = -24^{\circ}16$ en solution alcoolique). Il s'agit donc vraisemblablement d'un mélange d'acide abiétique et d'acides primaires.

b) Acides oxydés. Les acides oxydés n'ont pas fait l'objet d'une étude spéciale, mais ils ne diffèrent pas des acides oxydés normalement contenus dans toutes les gemmes.

β_3) *Acides fixes forts.*

Le déplacement par l'acide chlorhydrique précipite 1,96 % d'acides insolubles dans l'eau (acidité : 0 g. 2802 exigent pour leur neutralisation 10 cm³ 2 de NaOH N/10, ce qui correspondrait à un poids moléculaire calculé de 274).

Les acides fixes, solubles dans l'eau n'ont pas été étudiés.

γ) ETUDE DES ACIDES VOLATILS.

Ces acides existent normalement dans le bois et ont été extraits en même temps que les acides fixes et les produits neutres par l'éther. Ils ont été séparés, comme nous l'avons indiqué plus haut, par entraînement de l'extrait à la vapeur d'eau.

Afin de déterminer leur nature, nous avons effectué une détermination suivant la méthode de Duclaux (36) qui nous a donné les résultats suivants :

(36) Voir Denigès : Précis de chimie analytique, p. 435.

Distillation de 110 cm³ de la solution acide aqueuse en 11 fractions de 10 cm³ :

Numéro d'ordre des fractions	Rapport avec acidité totale			
	Trouvé	Donné par tables		
		Acide formique	Acide acétique	Ac. propionique
1	5.8	3.5	5.9	11.5
2	12.1	7.2	12.2	22.8
3	18.5	11.3	18.7	33.5
4	25.4	15.5	25.6	44.0
5	32.6	20.2	32.7	54.0
6	40.4	25.5	40.4	63.3
7	48.5	31.1	48.7	72.5
8	57.5	38.5	57.5	81.0
9	66.9	48.0	67.5	88.5
10	79.2	59.0	80.0	95.0
résidu	»	»	»	»

Ces résultats prouvent, d'une façon très nette, que l'on a ici seulement affaire à de l'acide acétique (qui, dosé, correspond à 0.79 % de l'extrait).

COMPOSITION DE L'EXTRAIT ÉTHÉRÉ.

La composition de l'extrait éthéré de cette souche est donc la suivante :

Essence de bois	36,44 %
Ethers et produits neutres	4,21 —
Acides résiniques (C ²⁰ H ³⁰ O ²)	51,13 —
Acides résiniques oxydés	1,78 —
Acides gras volatils (acide acétique)	0,79 —
Acides fixes insolubles	1,96 —
Pertes (dont acides fixes solubles)	3,69 —

Voici, par ailleurs, les résultats que nous avons trouvés pour un extrait provenant d'une vieille

souche grasse de 80 ans, ayant séjourné vingt ans dans le sol.

Essence de bois	22,00 %
Ethers et produits neutres	8,64 —
Acides résiniques (dosés par différence)	65,74 —
Acides oxydés	2,50 —
Acides fixes	1,12 —
Acides gras volatils	non dosés

On voit donc que :

a) On retrouve dans la souche « R » les mêmes constituants extractibles par l'éther que ceux existant dans les souches grasses habituelles.

b) On constate une diminution notable dans le pourcentage en graisses mais un accroissement en essence. Les essences obtenues dans les deux cas sont identiques.

COMPARAISON DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS AVEC CEUX OBTENUS SUR D'AUTRES SOUCHES GRASSES.

Au point de vue quantitatif, il est intéressant de comparer le pourcentage d'extract obtenu avec la « souche R » et celui donné par des souches ayant séjourné plus ou moins longtemps dans le sol.

Voici quelques résultats comparatifs :

1. Souche fraîche de 25 ans, ayant séjourné trois mois dans le sol après l'abatage.
2. Souche fraîche, 30 ans, non gemmée (moyenne).
3. Souche fraîche, 30 ans, gemmée à quatre carres (moyenne).

4. Souche de 60 ans, ayant séjourné 6 ans dans le sol, après l'abatage.
5. Souche d'arbre arraché par un ouragan et abattu 10 ans avant le prélèvement (terrain humide : cœur).
6. Analogue à (5) : racines.
7. Souche abattue 18 ans avant le prélèvement (terrain sec sur alios) : cœur.
8. Analogue à (7) : racine pivotante.
9. Analogue à (7) : racine traçante.
10. Souche de jeune pin : 15 ans de coupe.
11. « Souche R » : atteinte de résinose.
12. Souche pourrie dans le sol.
13. « Souche M fossile » (voir plus loin).
14. Souche S (engraissée par symbiose).

(Voir tableau page suivante.)

Les nombres trouvés permettent de dire que :

1° L'effet du vieillissement dans le sol est parfois d'accroître considérablement la teneur en produits résineux de la souche (souche grasse). La « souche R » (11) présente au plus haut point cet enrichissement.

2° Cet effet n'est pas constant. Dans certaines souches (particulièrement celles qui proviennent d'arbres morts avant l'abatage), le bois est détruit par la pourriture sans que l'on constate d'enrichissement en résine (souche 12). Enfin, dans la « souche M », que nous étudierons en détail plus loin (13), la teneur en produits extractibles semble normale, mais nous verrons que ces produits ne sont plus des corps résineux, mais des produits de transformation de ceux-ci.

DOSAGE DES OLÉORESINES

N ^{os} DES ÉCHANTILLONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Extrait total éther (pour 100 de bois sec).....	12,8	10,0	11,0	28,8	35,56	26,95	38,29	27,35	32,18	12,61	83,10	1,52	4,98	38,28
Ac.resiniques (C ²⁰ H ³⁰ O ²) (pour 100 de bois sec)..	10,4	4,4	7,1	17,5	27,30	22,86	26,33	17,56	24,21	9,64	44,1	1,25	9,06	29,75
Essence (pour 100 de bois sec)	0,29	0,20	3,9	10,5	8,26	4,09	11,96	9,79	7,97	2,97	30,4	0,00	0,00	8,53
Éthers et produits neu- tres (p. 100 de bois sec).	2,11	5,40		0,8							8,6	0,27	4,92	

CET ENRICHISSEMENT EST-IL SPÉCIAL AUX SOUCHES
ET N'INTÉRESSE-T-IL PAS ÉGALEMENT LES TRONCS ?

Pour nous permettre de le vérifier, le Service des eaux et forêts a bien voulu faire abattre un certain nombre d'arbres en les coupant à diverses hauteurs au-dessus du sol; nous avons étudié la teneur en résine du tronc, au moment de l'abatage, 18 mois et 30 mois après. Nous avons, dans tous les cas, observé une attaque notable du bois par les pourritures et les insectes, et une diminution nette de la teneur en résine.

Variations de la teneur en résine de tronc de pins après l'abatage

Nature des échantillons		Moyennes de 5 échantillons — % par rapport au bois sec								
		Extrait total par c ^m ³			Acides résiniques			Essence et produits neutres		
		à l'abatage	18 mois après	30 mois après	à l'abatage	18 mois après	30 mois après	à l'abatage	18 mois après	30 mois après
Troncs de jeunes pins éclaircissage	coupés à 2 ^m 50 du sol	9.05	3.83	1.72	7.92	3.49	1.63	1.13	0.34	0.0
	coupés à 1 ^m 25 du sol	6.96	4.25	0.68	6.25	3.86	0.60	0.71	0.39	0.0
Troncs de vieux pins régénération	coupés à 2 ^m 50 du sol	8.02	4.78	0.95	6.66	4.17	0.72	1.36	0.61	0.0
	coupés à 1 ^m 25 du sol	9.98	6.71	1.07	8.71	6.03	0.93	1.27	0.68	0.0

La proportion des produits résineux dans le tronc resté sur place d'un arbre coupé à une certaine hauteur au-dessus du sol, diminue donc au lieu de s'accroître, comme dans la souche et les racines.

B. - Constituants de la souche R non extractibles
à l'éther.

Dans l'espoir de préciser de quel élément du bois provient la résine si abondamment formée

dans la « souche R », nous avons étudié le bois dérésiné par extraction à l'éther. Nous avons appliqué à ce bois les diverses méthodes d'extraction de la lignine et de la cellulose.

1° RÉACTIONS COLORÉES DU BOIS.

Nous avons essayé sur le bois tout venant et sur le bois extrait, les principaux réactifs colorés de la lignine (phloroglucine chlorhydrique, amines, etc.). Toutes ces réactions sont négatives (même en effectuant cette détermination avec de la sciure en suspension dans le liquide). Ceci montre que la lignine du bois s'est transformée, sous l'action des pourritures, dans le sol. Ceci est d'ailleurs spécial à la souche en étude, car pour les nombreuses vieilles souches pourries que nous avons étudiées par ailleurs, les réactions colorées de la lignine étaient positives. Ceci tenait peut-être à ce que la transformation de la lignine comme celle de la cellulose, était incomplète dans ces souches.

2° EXTRACTION PAR LE PHÉNOL DE LA LIGNINE DU « BOIS DÉRÉSINÉ ».

(D'après la méthode de Kalb et Schoeller).

10 grammes de bois dérésiné, additionnés de 50 grammes de phénol et de 0 gr. 5 de HCl concentré, ont été chauffés au bain-marie à 100°, pendant 1 heure. On filtre, on lave le résidu, à l'alcool, on sèche et on pèse : le résidu accuse un poids de 0 gr. 136; il est insoluble au B. M. 100° dans la soude à 17 %, ce qui le caractérise comme uniquement constitué de cellulose normale. La proportion

de cellulose serait donc 1,36 % par rapport au bois dérésiné. Les constituants du bois solubilisés dans le phénol peuvent être régénérés par précipitation avec l'éther, après avoir chassé la majeure partie du phénol par entraînement à la vapeur d'eau. Le précipité a une couleur brune. Il est incristallisable, soluble en totalité dans l'alcool, les alcalis, la pyridine, l'acide acétique et l'acétone. Il ne donne pas de réactions colorées.

3° DÉTERMINATION DE LA LIGNINE PAR LA MÉTHODE DE KLASON.

Afin de doser les matières incrustantes dans la souche « R », plus exactement que par le phénol, qui dissout de nombreux autres constituants, nous avons effectué une détermination de la lignine suivant la méthode de Klason (avec H^2SO^4 , 3 H^2O). Nous avons trouvé :

Insoluble dans H^2SO^4 (déduction faite des cendres) : 89,23 %

Soluble dans H^2SO^4 : 10,77 %

Etude du constituant insoluble dans l'acide sulfurique 64 %

Ce constituant est très légèrement soluble dans l'alcool et dans l'acétone.

A l'analyse, on trouve :

par rapport au corps compté exempt de cendres :

O. CH^3 %		9,97
C %		60,88
H %		4,96
O %		34,16

Voici la comparaison avec les compositions élémentaires de diverses lignines sulfuriques et de matières humiques.

Nature	Pourcentage en		Auteurs
	C	H	
Matières incrustantes ci-dessus.....	60,88	4,96	G. Dupont et M. Soum.
Lignine sulfurique pin maritime (arbre 43 ans, tronc) H^2SO_4 60 p. 100.....	63,80	5,20	G. Dupont et M. Soum.
Lignine sulfurique 64 p. 100.....	63,97	5,32	Klason.
Lignine sulfurique H^2SO_4 à 64 p. 100 pin	63,6	5,18	J. Michaud.
Acides humiques (extract. soude, lignites de Dordogne).....	57,60	5,15	F. Podbreznik.
Acides humiques artificiels.....	62,77	4,69	Berthelot et André.
Acides humiques.....	64,4	4,3	Mulder.
Acides hymatomélanique.....	62,2	5,28	Odén.
Acides humiques.....	57,48	4,76	Malaguli.
Acides humiques (tourbe).....	51,81	2,16	Mulder.

La lignine a donc subi une transformation nette, non seulement au point de vue des réactions colorées mais encore au point de vue de la composition. Elle s'est sensiblement rapprochée, par sa composition et ses propriétés, des acides humiques des lignites et des tourbes; comme ces acides, nous le verrons plus loin, elle se dissout aisément dans la soude, mais elle se distingue cependant de l'acide humique par son indice de méthoxyle qui est plus élevé et par la solubilité dans l'alcool et dans l'acétone du produit d'extraction par le phénol. Dans le cas des acides humiques, l'extrait phénolique n'est que partiellement soluble dans ces solvants.

Constituants solubles dans l'acide sulfurique à 64%

Ces constituants, qui doivent comporter des hydrates de carbone plus ou moins transformés, n'ont pas fait l'objet d'une étude spéciale.

4° TRAITEMENT SODIQUE DU BOIS DÉRÉSINÉ.

a) Traitement sous pression :

Les conditions de cet essai sont les suivantes :

Soude, par rapport à la souche dérésinée : 20 %.

Dilution de la solution sodique : 4 %.

Pression : 6 kilos.

Durée de la cuisson (dont 1 h. 30 de montée) :
8 heures.

La presque totalité du bois est passée dans la liqueur noire. Il reste seulement un résidu correspondant à 0,98 % du bois dérésiné. Ce pourcentage est sensiblement plus faible que celui obtenu par le phénol; ceci tient à ce qu'une faible partie de la cellulose normale est soluble sous pression dans la soude. Cette cellulose normale est à fibres très courtes, mesurant seulement de 1 mm. 3 à 0 mm. 7 de long, avec une moyenne de 0 mm. 9.

La lignine sodique, reprécipitée de la liqueur noire par acidification, est en totalité soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, ce qui la distingue encore de la lignine de bois frais, qui n'est que partiellement soluble.

b) Traitement à la pression normale :

A chaud, et même à froid, le bois dérésiné se solubilise dans les alcalis. La proportion dissoute est fonction de la température, du temps, et de la concentration de la lessive alcaline.

5° EXTRACTION DIRECTE PAR LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Afin de nous rendre compte si les matières incrustantes originelles de la souche étaient solubles

dans les solvants organiques, nous avons étudié l'extraction à l'ébullition par la pyridine, l'alcool à 95° et le chloroforme.

Avec la pyridine (comme pour les matières humiques, l'extraction se fait plus facilement si l'on utilise de la pyridine légèrement diluée d'eau), on dissout 79,84 % du bois. Nous avons vu précédemment que par la soude sous pression on pouvait dissoudre 99,02 %, et par le phénol, 93,64 %; l'action de la pyridine est donc moins énergique, mais il faut tenir compte que, aussi bien par traitement sodique que par traitement phénolique, on dissout à côté des matières incrustantes des hydrates de carbone. Si, au contraire, on compare l'extraction à la pyridine au résultat obtenu par dosage suivant la méthode de Klason (83,29 % d'insoluble dans H^2SO_4), on voit que la pyridine extrait directement la majeure partie des matières incrustantes. Ces matières incrustantes peuvent être régénérées par précipitation chlorhydrique après traitement par la soude; elles ont une couleur beige clair et sont solubles en totalité dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique.

Quant aux autres solvants essayés, ils dissolvent respectivement :

Alcool 95° : 45,44 %

Acétone : 37,90 %

Chloroforme : 8,52 %

Ces résultats prouvent d'une façon certaine que la lignine a subi une transformation profonde : on sait, en effet, que la lignine d'origine (sans doute combinée avec les autres constituants du bois) n'est pas directement extractible par les sol-

vants organiques, et que seules les lignines « isolées » sont partiellement solubles dans ceux-ci.

6° CENDRES.

Par incinération : 0,89 % du bois dérésiné.

7° COMPOSITION DU BOIS EXTRAIT.

En définitive, la souche dérésinée a une composition voisine de la suivante :

Cellulose normale : 1,36 %

Cendres : 0,89 %

Matières incrustantes : 89,23 %

Constituants indosés (hydrates de carbone, oxy-cellulose, etc.) : 8,52 %

COMPARAISON DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS AVEC CEUX OBTENUS SUR D'AUTRES SOUCHES GRASSES.

La composition signalée de la souche « R » est spéciale à cette souche, car sur de nombreux autres bois gras que nous avons étudiés, la lignine a encore conservé, partiellement tout au moins, les caractères de la lignine originelle et la cellulose est en majeure partie conservée. Les résultats sont d'ailleurs très variables d'un échantillon à un autre.

(Voir tableau page suivante)

C. — Conclusions.

Il ressort, au point de vue théorique, des recherches que nous avons entreprises sur les bois gras, que la production pathologique de la résine dans l'arbre peut s'expliquer par l'action de diastases

Nature du bois	Extrait total à l'éther	Composition % du bois anhyd. dérésiné		Réaction colorée avec le chlorhydrate de phloroglucine
		Cellulose totale (par chlorate ^(m))	Lignine sulfuriq.	
Souche fraîche pin de 17 ans.....	1.45	52.26	30.90	positive.
Souche fraîche pin de 60 ans.....	4.23	48.40	35.75	positive.
Souche de pin fraîche très résineuse, mais attaquée.....	21.05	40.99	40.06	positive mais très faible.
Souche "S" engraisée par symbiose.....	38.28	52.65	32.12	positive.
Souche grasse de pin ayant séjourné 15 ans environ dans le sol (partie saine).....	39.58	51.93	35.12	positive.
Souche grasse de pin ayant séjourné 30 ans environ dans le sol (partie saine).....	27.49	42.91	37.18	positive mais faible.
Souche ci-dessus (partie partiellement pourrie).....	19.48	39.15	40.05	positive mais faible.
Souche grasse de pin abattue 18 ans avant le prélève- ment: racine tricante, (partie saine).....	12.61	49.00	36.05	positive.
Souche de pin atteinte de résinose "R".....	83.10	1.36	89.23	négative.
Souche de pin atteinte de résinose. Stade assez peu avancé.....	38.02	30.07	59.19	posit. en certains endroits, négative en d'autres.
Souche de Laricio de Corse.....	—	52.25	32.92	positive.
Souche de Laricio d'Autriche.....	—	48.16	35.25	positive.
Bois gras de Cédus Atlantica.....	4.75	55.6	27.10	positive.

particulières qui sont susceptibles de transformer en résine les vivres normaux de la plante et qui peuvent même, parfois, transformer presque intégralement la cellulose. Ce dernier cas, représenté par la souche « R », est excessivement intéressant : cette souche a en effet la composition suivante :

Constituants :

Cendres	0,22	% du bois anhydre.
Cellulose normale ...	0,33	—
Lignine évoluée	21,75	—
Essence de pin	27,56	—
Acides résiniques	38,67	—
Acides oxydés	1,35	—
Acide acétique libre .	0,60	—
Acides fixes insolubles		
dans l'eau	1,48	—
Graisses et éthers ...	3,18	—
Pertes et produits in-		
dosés	4,86	—

Si l'on admet (ce qui semble logique, d'après l'aspect du bois qui a gardé son volume primitif) que le bois de cette souche n'a subi pendant sa transformation dans le sol qu'une faible réduction de son poids initial, on constate que :

1° La lignine a subi une transformation nette qui en modifie sensiblement ses propriétés mais pas sensiblement sa proportion, qui reste pratiquement la même que dans le bois frais.

2° La cellulose et en général les hydrates de carbone ont, au contraire, à peu près complètement disparu. C'est donc indubitablement la cellulose qui s'est transformée en produits résineux.

Fischer et Schrader pensent que les acides humi-

ques et, par suite, la houille, proviennent, non pas de la cellulose, mais de la lignine. D'après eux, la cellulose disparaît sous l'effet des agents de la pourriture en donnant CO_2 , de l'eau, et du méthane, tandis que la lignine résiste et passe lentement à l'état d'acide humique puis, ultérieurement d'humine. L'étude présente confirme une partie des conceptions de Fischer et Schrader, mais elle permet de les compléter : pour certains bois et dans certaines conditions, sous l'action de « résinases », la cellulose est susceptible de se transformer en presque totalité en résine. Cette transformation a pu jouer un rôle important dans la formation de la houille et en particulier, peut permettre d'expliquer la haute teneur de certaines d'entre elles en matières fusibles.

QUATRIEME PARTIE

BOIS CONSERVÉS ET COMBUSTIBLES FOSSILES

I

SOUCHE DE PIN MOMIFIÉE DANS LE SOL (*Souche M*)

Cette souche de bois de pin, fossile, a été recueillie par le Service des Eaux et Forêts dans les dunes côtières des Landes. Il s'agit d'une souche enfouie sur place, à une époque certainement très lointaine, par le sable de la mer, puis mise à jour en 1925-1926, par l'érosion marine.

Afin d'éviter toute confusion avec certains combustibles fossiles, dont il sera parlé plus loin, et qui sont aussi désignés sous le nom de « bois fossiles », nous appellerons la souche étudiée ici « souche momifiée » ou « souche M ».

Cette souche a l'aspect d'un bois de cœur ordinaire, sa couleur et ses qualités mécaniques sont celles d'un bois de coupe récente. A la cassure, on

peut observer dans sa masse de multiples petits cristaux. Le bois est imprégné d'une huile qui tache à la longue le papier sur lequel on l'a placé.

Il résulte de l'analyse de cette souche, dont nous allons donner le détail par la suite, que le bois s'est ici merveilleusement conservé, *peut-être par l'action de l'eau salée, plus vraisemblablement par le seul effet de l'enfouissement à grande profondeur, l'arbre continuant à vivre en s'élevant graduellement au fur et à mesure de son enfouissement*. La cellulose a conservé ses propriétés mécaniques et sa proportion n'a pas varié; la lignine présente encore les réactions colorées de la lignine fraîche, mais les produits résineux, eux, ont disparu; ils ont été remplacés par des carbures, principalement constitués de rétène. Dans ces conditions particulières, les éléments du bois ont donc été fixés et seuls les acides résiniques, qui sont des formes instables, ont lentement évolué avec le temps par déshydrogénation lente, vers la forme des composés aromatiques stables.

A. — Etude de l'extract à l'éther. (37)

Par épuisement de ce bois à l'éther sulfurique, nous avons recueilli 4,98 % d'extract par rapport au bois tout venant (bois qui avait une humidité de 1,06 %). L'extract, après évaporation de l'éther, se présente sous l'aspect d'une huile assez fluide, d'une fluorescence verdâtre, rouge par transparence, qui cristallise partiellement avec le temps.

(37) Signalons que l'échantillon « M » n'a été analysé que deux ans après sa récolte; la proportion d'huile peut avoir été légèrement abaissée par le fait de l'évaporation.

DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ.

En solution très étendue dans l'alcool (cette huile est en effet très peu soluble dans l'alcool froid), nous avons obtenu, par titrage avec une solution sodique, une acidité correspondant à 0 gr. 173 de soude pour 100 gr. d'extrait. Cette acidité est donc excessivement faible et ce sont les produits neutres qui constituent la presque totalité de l'extrait. En admettant (ce qui est improbable d'ailleurs) que les produits acides sont constitués par des acides résiniques normaux, 100 gr. d'huile contiendraient donc seulement 1 gr. 30 de ces acides, soit 0,065 % du poids du bois. Il n'y a donc pratiquement plus de constituants acides dans cette souche.

CRISTALLISATION DE L'EXTRAIT.

Après évaporation de l'éther, l'huile, abandonnée pendant trois ou quatre jours à la température du laboratoire, s'est prise en masse cristalline sous forme de larges écailles brillantes. Nous avons épuisé cette huile par l'alcool chaud et nous avons ainsi recueilli, après plusieurs cristallisations, 2,268 % d'un corps pur qui a pu être identifié avec du rétène (F : 98°; cristallisation en écailles micacées; ce corps, ajouté au rétène pur, n'abaisse pas le point de fusion de celui-ci; l'oxydation chromique donne du rétène-quinone fondant à 192-194°).

Quant à l'huile résiduelle constituant 2,71 % du bois, elle contient les produits acides et encore une forte proportion de rétène impur.

**B. — Observations antérieures de l'existence
du rétène dans les bois fossiles et recherche
de la fichtelite.**

Le rétène a déjà été signalé dans du bois de pin fossile (38), dans des couches de tourbes et de lignites au Danemark et ailleurs; il se produit aussi, par distillation sèche, du bois de sapin très résineux, et il se sépare du goudron ou plutôt des huiles lourdes de ce goudron, sous forme d'écailles (39).

Renard (40) et avant lui Ekstrand (41) ont aussi signalé sa présence dans le goudron de pin. Nous avons eu nous-mêmes l'occasion d'étudier une huile de souches de pin maritime qui contenait dans la fraction 370°-390° (fraction représentant 22 % de l'huile totale) 9,89 % de rétène. Fritzsche, pour l'extraire du bois de pin fossile, indique le procédé d'extraction suivant :

« Le bois fossile est épuisé par l'alcool bouillant. On distille la plus grande partie de ce solvant, évapore le reste à siccité, épuise par CS₂, qui laisse une résine rouge acide. Le sulfure de carbone ayant été chassé par distillation, il reste du rétène impur. On le dissout à chaud dans C⁶H⁶ en même temps que de l'acide picrique; par le refroidissement, il se sépare une combinaison « rétène-C⁶H⁶-acide picrique » sous forme d'aiguilles jaunes. On les exprime et on les fait recristalliser dans l'alcool, en ayant soin d'ajouter un excès d'acide picrique. Finalement, on décompose par l'ammoniaque; le ré-

(38) J. Fritzsche : *Journ. für prakt. Chem.*, t. 82, p. 321 (1861).

(39) Fehling : *Ann. d. Chem.*, t. 106, p. 388 (1858); Fritzsche : *Ann. d. Chem.*, t. 109, p. 250 (1859).

(40) Renard : *Mon. Scient.* (1895).

(41) Ekstrand : *Ann. d. Chem.*, t. 185, p. 75 (1878).

tène se sépare et on le purifie par recristallisation dans l'alcool. »

Vu la complexité de cette méthode, il semble que le rétène obtenu par Fritzsche ne devait exister dans le bois qu'en quantité assez faible à côté d'une grande proportion de résine acide (qui devait gêner la cristallisation). Dans l'exemple que nous avons étudié, au contraire, le rétène a pu être obtenu immédiatement presque pur, par simple cristallisation dans l'alcool.

Le rétène se trouve souvent dans la nature associé à la fichtelite (F. = 36°), hydrocarbure découvert par Fikents et Bromeis (42) dans des troncs de pins enfouis dans des tourbières de Redwitz, près Rosenheim (Haute-Bavière), et J.-W. Mallet (43) l'avait observé sous forme de croûtes cristallines presque incolores dans des fissures entre les couches d'accroissement d'une souche de *Pinus Australis*, originaire de l'Alabama.

Afin de voir si le bois étudié contenait à côté du rétène cet autre constituant, nous avons extrait d'un côté le bois fossile et de l'autre l'huile résiduelle débarrassée de la majeure partie du rétène par l'essence de pétrole (suivant la méthode de Bamberger). Nous n'avons pu obtenir, en soumettant ces solutions à l'évaporation spontanée, de cristallisation de fichtelite. Il semble donc que ce constituant n'est pas présent, ou tout au moins n'existe pas en quantité notable, dans le bois étudié.

(42) *Ann. Chem.*, t. 37, p. 304.

(43) *Chem. News*, t. 26, p. 159.

C. — Etude du bois après son extraction à l'éther.

1° RÉACTIONS COLORÉES.

Le bois tout venant, de même que le bois après son extraction à l'éther, possède d'une façon très nette les principales réactions colorées attribuables à la lignine originelle (phloroglucine chlorhydrique, amines, pyrocatechine, résorcine, etc.).

2° ANALYSE DU BOIS.

La détermination des principaux constituants du bois donne les résultats suivants :

Lignine Klason : 35,66 %.

Cellulose (Cross et Bevan) : cellulose α : 34,86 % ;
cellulose $\beta + \gamma$: 12,41 %, (soit 47,27 % de cellulose totale.)

Cendres : 1,97 %.

Voici la comparaison entre les résultats donnés par ce bois « M » et ceux que nous avons obtenus avec le pin frais :

NATURE DU BOIS	Teneur en % du bois anhydre			
	CELLUL.	CELLUL.	LIGNINE	CENDRES
	α Cross et Bévan	$\beta + \gamma$	Klason	
Bois « M ».....	34,86	12,41	35,66	1,97
Pin maritime 14 ans..	35,46	17,12	30,50	0,39
Pin maritime 50 ans..	37,25	19,40	34,21	0,74
Pin maritime jeune..	28,95	18,40	32,16	0,51

Ce bois « M » a donc une composition tout à fait comparable à celle du bois vivant; il est assez for-

tement lignifié, possède une assez faible teneur en celluloses β et γ et est particulièrement riche en cendres. La lignine isolée par traitement phénolique contient 13,06 % de OCH_3 (12,98 % pour la phénol-lignine de pin frais).

3° TRAITEMENT SODIQUE SOUS PRESSION.

Afin de voir si la cellulose normale existant en forte proportion dans ce bois avait les mêmes propriétés que celle retirée du bois vivant, nous avons effectué une cuisson à la soude sous pression, afin de séparer cette cellulose des matières incrustantes. Nous avons utilisé, à cet effet, les conditions de cuisson généralement employées dans l'industrie pour l'obtention des pâtes faciles à blanchir, soit :

Soude caustique par rapport au bois sec : 30 %.

Dilution de la lessive : 6 %.

Pression : 7 kilos. ▲

Durée de pression (dont 1 h. 30 de montée) :
7 h. 30.

Le rendement en pâte écrue a été de 36,8 %. (Rappelons que pour le pin maritime, le rendement en pâte varie entre 30 et 40 %.) La pâte se blanchit bien selon les méthodes habituelles, à des fibres très longues et très résistantes et est, en tous points comparable à la pâte sodique du pin frais.

D. — Conclusions.

En rapprochant les divers résultats que nous venons d'indiquer, la composition de ce bois apparaît comme voisine de la suivante :

Nature des constituants	% en poids du bois tout venant
Eau.....	1.06
Acides (calculés en acides résiniques $C^{20}H^{30}O^2$)...	0.065
Constituants neutres....	4,915
	dont au minimum 2,5 de rétène pur
Cellulose totale.....	47.27
Lignine.....	35.66
Cendres.....	1.97
Autres constituants.....	Non dosés

Ce bois ne diffère donc du bois vivant que par l'absence de produits résineux transformés ici en produits neutres très riches en rétène. Ce constituant apparente ce bois avec les bois résineux fossiles rencontrés dans les lignites du Danemark. C'est donc un bois fossile certainement d'origine très ancienne. La conservation de ses éléments ligneux est tout à fait remarquable; il est possible qu'elle soit due à l'ensevelissement brutal du tronc vivant sous une dune, ensevelissement qui a figé le bois dans son état initial en le mettant à l'abri de l'oxygène de l'air.

Cet exemple de momification complète du bois ne se rencontre que rarement, car la cellulose subit dans la majorité des cas la destruction bactérienne. Il montre cependant que la cellulose peut être, exceptionnellement, *conservée* ou *momifiée*.

Ce phénomène ou un phénomène analogue a pu se produire, pendant la transformation des bois en charbons, sur une petite quantité de ligneux, et permet d'expliquer que l'on a pu quelquefois identifier des restes de cellulose dans les combustibles fossiles.

II. LES COMBUSTIBLES FOSSILES

Tous les combustibles fossiles proviennent de végétaux plus ou moins décomposés et enfouis dans le sol. Leur aspect et leur composition dépendent non seulement de leur âge géologique, mais aussi de la nature des végétaux qui les ont formés ainsi que des modifications que ceux-ci ont subies à travers les âges (altérations sous les influences extérieures : chaleur et compression; altérations microbiennes; transformations chimiques, etc.). Par ordre d'ancienneté, on peut passer des anthracites aux diverses houilles, puis aux dépôts de lignites et enfin des tourbes aux végétaux actuels. Il est souvent difficile, même pour un œil exercé, ou par analyse microscopique, de distinguer la structure des végétaux qui ont servi à les former, surtout quand le degré de fossilisation du charbon est très avancé.

COMPOSITION DES COMBUSTIBLES FOSSILES

Les transformations subies par les charbons sont trop profondes pour que l'on puisse déterminer par l'analyse des constituants définis; d'une façon générale, on pourra cependant distinguer dans un combustible fossile, abstraction faite de l'eau et des cendres, les constituants suivants :

- a) Produits de transformation des oléorésines;
- b) Corps humiques;
- c) Matières cellulosiques.

a) Les produits de transformation des oléorésines.

La composition qualitative et quantitative de ces substances assez improprement dénommées « bi-

tumes » dans le langage courant est très variable et dépend de la nature et de la proportion des matières mères oléorésineuses qui les ont engendrées. Elles s'extraient par épuisement du combustible, soit par la benzine, soit par les mélanges alcool-benzol ou toluène-benzol, soit par le tétrachlorure de carbone (44).

Ces bitumes qui ont une densité voisine de l'unité et qui fondent entre 80° et 90°, sont assez riches en cendres (généralement de 3 à 5 %) (45); ils sont, au point de vue industriel, définis par les indices d'acide, de saponification et d'éthérification.

b) Les corps humiques.

Les corps humiques sont des mélanges complexes encore mal étudiés dont la définition la plus satisfaisante quoique encore bien vague semble être celle donnée par Sven Odén (46) :

« Les composés humiques (ou ulmiques) sont des substances de composition inconnue, ayant une coloration variant du jaune au brun noir, qui se forment par décomposition des corps organiques. On réserve le nom d'« acides humiques » à ceux des composés humiques qui possèdent l'ion hydrogène (acide) et qui donnent avec les bases fortes, par élimination de l'eau, des sels typiques. »

Ces corps, qui constituent la majeure partie des combustibles fossiles, ont des propriétés très voi-

(44) Le tétrachlorure de carbone dissout aussi des acides humiques.

(45) Ces cendres proviennent de ce que les acides organiques du bitume forment avec la chaux, la magnésie et l'alumine, des savons solubilisables dans la benzine.

(46) Sven Odén : *Die huminsäuren*, p. 29 et 31, Leipzig (1922).

sines : ils sont insolubles dans l'eau, mais donnent parfois des solutions colloïdales. Certains, les « acides humiques proprement dits » sont très aisément solubles dans la pyridine et dans les alcalis (ils se solubilisent aussi partiellement à l'état isolé dans l'alcool et dans l'acétone); d'autres, au contraire, plus condensés, les « humines », ne sont solubilisables que par fusion alcaline; enfin, les « charbons humiques » sont insolubles dans tous les solvants organiques et ne se solubilisent même plus par action énergique des alcalis à chaud. Dans la nature, les combustibles encore en cours de formation (lignites jeunes, tourbes) sont très riches en acides humiques, tandis que les combustibles évolués (houille, anthracite, etc.) sont presque entièrement constitués de « charbons humiques ».

On a cherché à faire une classification des acides humiques en se basant sur leurs différences de solubilité dans l'alcool : c'est ainsi que Hermann (47) distingue une dizaine d'acides différents; on a lieu cependant de croire aujourd'hui qu'il n'existe en réalité que deux acides humiques, dont l'un insoluble dans l'alcool, serait « *l'acide humique véritable* » (poids moléculaire voisin de 1.123), tandis que l'autre, soluble, est dénommé « *acide hymatomélanique* » (48) (poids moléculaire voisin de 700).

Ce simple résumé des propriétés des corps humiques, montre que ce sont des mélanges très complexes, et qu'il est difficile de dire d'une façon certaine, quel a été le processus de leur formation.

Jusqu'à ces dernières années, différents auteurs,

(47) *Journ. für prakt. Chem.*, t. 22 et 23 (1841), t. 25 et 27 (1842), t. 34 (1845).

(48) D'après F. Hope-Seyler; Hooppe-Seylers : *Z. f. phys. Ch.* t. 23, p. 66 à 121 (1889).

en particulier Bergius (49), Chardet (50), Wheeler et Jones (51), Marcusson (52) admettaient que c'est la cellulose qui, par ses dégradations successives (cellulose $\rightarrow$ amidon, gommes, dextrine $\rightarrow$ sucres $\rightarrow$ acides dérivés du furfurol $\rightarrow$ acides humiques) engendrait les corps humiques. Donath et Lissner (53) pensent que, sous l'influence des bactéries, les substances humiques prennent naissance aussi bien de la cellulose que de la lignine. Jonass pense que la cellulose disparaît sous l'influence des ferments, mais pour se transformer en lignine ou en corps analogues. Mais ces théories sont vivement combattues par Fischer et Schrader (54) qui, se basant sur les résultats de leurs recherches sur la houille, ont été conduits à considérer que les acides humiques, et par suite la houille, provenaient non pas de la cellulose, mais de la lignine (voir page 85).

Il nous a semblé intéressant de vérifier si les corps humiques, jusqu'à maintenant considérés comme uniquement solubles dans la pyridine et dans les alcalis, ne pouvaient pas être solubilisés par d'autres substances et en particulier par le phénol. On sait, en effet, que la lignine d'origine se

(49) Bergius : Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, p. 18, Halle, a. S. (1913).

(50) Chardet : *Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. 17, p. 214 (1914) et *C. R. Ac. Sciences*, t. 159, p. 1001 (1916).

(51) Wheeler et Jones : The constitution of coal; *Journ. Chem. Soc.*, p. 707 (1916).

(52) Marcusson : *Zeitsch. für angew. Chem.*, t. 31, p. 237 (1918); t. 31, p. 437 (1921); t. 35, p. 165 (1922); et *Chem. Ztg*, t. 42, p. 437 (1918); t. 44, p. 43 (1920).

(53) Brennstoff, *Chemie* : t. 3, p. 231 (1922) et *Centralblat.*, t. 4, p. 707 (1922).

(54) Entstehung und chemische structure der kohle : Voir Girardet, Essen (1921); *Zeitsch. angew. Chem.*, t. 5, p. 132 (1924); *Bull. Soc. Chim. France*, t. 36, p. 1674; voir Florentin, *Bull. Soc. Chim. France*, t. 31, p. 730.

solubilise dans le phénol, soit sous pression [Bühler (55)] soit même à 90° en présence de traces d'acide chlorhydrique (Kalb et Schoeller) (56). En appliquant cette dernière méthode, nous avons pu montrer que certains corps humiques étaient eux aussi solubles dans le phénol : cette propriété les rapproche donc plutôt de la lignine que de la cellulose et permet d'ajouter un argument favorable à l'hypothèse de Fischer et Schrader.

SOLUBILISATION PHÉNOLIQUE DES CORPS HUMIQUES (57)

Afin de voir si les acides humiques obtenus à partir de sources différentes étaient tous solubles dans le phénol, nous avons préparé :

a) Des acides humiques artificiels à partir du saccharose, du pyrogallol et de l'acide protocatéchique (58);

b) Des acides humiques naturels par extraction des lignites à la pyridine et à la soude et par fusion potassique (59);

Ces différents acides sont en totalité solubles à chaud dans le phénol; il s'agit donc là d'une propriété commune à eux tous.

Extraction des charbons par le phénol.

Mais les acides humiques qui, à l'état isolé, sont solubles dans le phénol, le sont-ils aussi si on effec-

(55) D. R. P., n° 14, 467.

(56) *Centralblatt.*, t. 2, p. 933 (1923).

(57) Etude faite en collaboration avec M. Fran Podbreznik : Congrès int. vin et pin marit., Bordeaux (juin 1928); Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux (séance du 28 juin 1928); II^e Congrès int. du Charbon bitumineux, Pittsburg (nov. 1928).

(58) Voir Berthelot et André : *Ann. Chim. phys.*, t. 25, p. 403 à 420 (1892); *C. R. Ac. Sc.*, t. 123, p. 567 à 580 (1896) et Eller-Koch, *Brenn. Chem.*, t. 1, p. 5 (1920).

(59) Voir Podbreznik : *Thèse*, Université, Bordeaux (1928).

due directement l'extraction à partir des combustibles fossiles. Et, dans ce cas, quels sont ceux des corps humiques qui sont solubles. Afin d'éclaircir ce point, nous avons étudié deux charbons relativement jeunes, dont l'un provenait des charbonnages de la Chapelle, de la mine Siorac-de-Belvès, en Dordogne (60), et l'autre des mines de Laluque, dans les Landes. Le lignite de Dordogne est un lignite avancé, il est cassant, d'une couleur brune tirant sur le noir, très hygroscopique et facilement altérable; par la benzine on ne peut extraire que 1,5 % de bitume : c'est donc vraisemblablement un lignite provenant de plantes pauvres en résines et en gommes. Le lignite de Laluque (61), au contraire, est un charbon beaucoup plus jeune, très riche en paraffines et dont on peut extraire plus de 5 % par la benzine.

Dans les deux cas, les charbons broyés, épuisés par la benzine et séchés, ont été traités par un excès de phénol en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pendant une heure à 90°. On épuise à l'alcool et on régénère les acides humiques par distillation de l'alcool et entraînement du phénol à la vapeur d'eau.

Nous indiquons dans le tableau suivant les résultats comparatifs obtenus par extraction phénolique, par épuisement à la pyridine et par fusion potassique.

(60) Ce bassin (bassin du Sardaïais) s'est formé entre la fin du Jurassique et le régime marin du crétacé supérieur. Les couches de lignites ont de 0 m. 50 à 3 m. 50 de puissance et sont assez régulières.

Voir Marcotte : Les lignites et leurs applications industrielles, p. 55 (1925).

(61) Terrain pliocène : couches de 1 à 7 m. d'un lignite brun terreux.

Numéro de l'essai	Nature de l'extraction	% extractible — Moyenne de trois essais		
		charbons de		
		Dordogne	Laaluque	
I	Phénol (1 h. à 100°).....	8.38	35.10	29.15
II	Pyridine.....	6.02	8.98	7.95
III	Fusions potassiques sur II (jus- qu'à épuisement).....	32.30	39.74	33.07

Ces résultats sont, on le voit, très variables; la pyridine extrait seulement les acides humiques, tandis que la fusion potassique transforme les acides plus condensés (sans doute à l'état de lactones) en acides humiques libres, cette transformation s'effectuant aussi bien pour les charbons jeunes que pour les charbons avancés. Quant au phénol, il semble avoir une action intermédiaire; on constate surtout une libération importante d'acides humiques et d'humine chez les lignites peu évolués; ces composés humiques extractibles sont vraisemblablement des combinaisons des corps humiques avec le phénol réagissant.

LA MÉTHODE PHÉNOLIQUE COMME MÉTHODE DE DOSAGE DE « CERTAINS CORPS HUMIQUES » DANS LES COMBUSTIBLES FOSSILES

De même que Kalb et Schoeller (62) utilisent la propriété dissolvante du phénol sur la lignine pour la détermination quantitative de ce constituant dans les végétaux supérieurs, nous pensons que cette méthode, convenablement appliquée, peut

(62) *Loc. cit.*, (56).

aussi servir pour le dosage des acides humiques dans les combustibles fossiles, *réserve faite, bien entendu, d'indiquer que l'extraction a été effectuée par le phénol.*

Les chiffres obtenus par plusieurs déterminations sont assez constants :

	% extrait en 1 heure des lignites de Luluque
Expérience I	35,40
Expérience II	34,89
Expérience III	32,18
Expérience IV	34,99
Expérience V	35,14

et ne varient pas sensiblement pour une durée d'action plus longue du phénol :

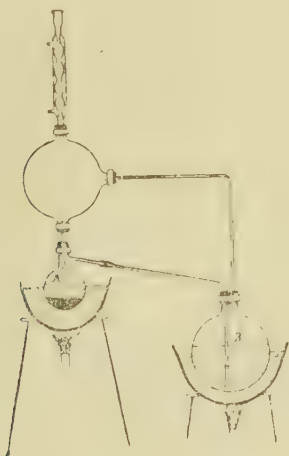
Durée de contact du phénol à 100°	pour 100 extractible
1 heure	35,14
6 heures	35,60
12 heures	38,23

On voit donc que l'extraction est pratiquement terminée en une heure. Cependant, si l'on reprend le résidu extrait par une nouvelle quantité de phénol, on peut encore récupérer une certaine quantité de matières humiques, matières qui peuvent être aussi solubilisées par extraction à la pyridine (une nouvelle action du phénol ne donne plus rien); les chiffres obtenus sont assez faibles et, au point de vue pratique, les résultats de la première extraction sont amplement suffisants. Nous avons obtenu, en effet, en moyenne, par épuisement à la pyridine, des lignites préalablement traités une heure au

phénol 1,7 % d'extractible pour les lignites de Dordogne, et 5,4 % pour ceux de Lalluque.

Au point de vue analytique, nous proposons la méthode suivante de dosage :

« 5 grammes de lignite, pulvérisés, préalablement extraits à la benzine et séchés, sont introduits avec 50 grammes de phénol et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré dans un ballon « A », d'une capacité de 100 à 200 cm³ environ. On chauffe ce ballon au bain-marie, à 100° pendant une heure, puis on extrait jusqu'à épuisement par l'alcool à 95° la solution phénolique d'acides humiques et d'humine, le ballon « B » contenant 250 à 300 cm³ d'alcool. Finalement, on récupère la totalité des matières humiques extractibles par distillation de l'alcool (après filtration, si c'est nécessaire), entraînement du phénol à la vapeur d'eau, filtration, lavage à l'eau chlorhydrique et à l'eau pure et pesée après séchage. »



Indiquons que le phénol dissout aussi, à côté des constituants humiques, une notable proportion des cendres du lignite (plus de la moitié); ces cendres ne gênent pas pour le dosage, car elles restent en solution dans l'eau ou sont éliminées par lavage à l'eau acidulée.

.c) Les matières cellulosiques.

On retrouve dans les charbons des constituants cellulosiques qui proviennent des végétaux d'où ils dérivent. En grandes proportions chez les combustibles en cours de formation, tels que les tourbes (la cellulose résiduelle se trouve encore dans beaucoup de cas combinée à l'état de ligno-cellulose) (63), ces matières n'existent plus qu'en très faible quantité dans les combustibles évolués (et il est souvent difficile de dire s'il s'agit de cellulose à proprement parler ou de produits de transformation de celle-ci).

Au point de vue analytique, les fibres cellulosiques pourront être parfois isolées (tourbes, lignites) soit par simple chloration du combustible suivant le processus habituel, soit par dissolution dans l'acide azotique ou le chlorate de potassium qui laissent comme insoluble l'édifice cellulaire (souil-

(63) Si l'on examine les couches successives d'une tourbière de haut en bas, on observe généralement 3 zones principales, correspondant sous des épaisseurs extrêmement variables à des états de décomposition plus ou moins avancés : la tourbe de surface (ou tourbe mousseuse) qui a un tissu très lâche contient encore des débris végétaux presque encore non transformés (réactions colorées de la lignine originelle très nettes); vers le milieu de la hauteur, la tourbe dite « tourbe feuilletée » devient plus brune et plus compacte quoique les plantes puissent encore s'y discerner; enfin à la base la tourbe dite « tourbe noire » ou « tourbe de fond » est très dense et à l'exception de quelques grosses masses (troncs d'arbres, etc...) on cesse d'y pouvoir reconnaître à l'œil nu les espèces végétales.

Voir G. Fénèche : La Tourbe et le lignite; Georges Nègre : La Tourbe (1927).

lé de différents minéraux) que l'on peut étudier au microscope; quand les fibres n'auront pas subi une attaque trop profonde, cette étude microscopique permettra de déterminer leur espèce.

LES LIGNITES

Le lignite, qui doit son nom à sa structure ligneuse, est le plus récent des combustibles minéraux proprement dits (64), aussi est-ce lui que nous avons le plus particulièrement étudié.

Ce combustible est connu depuis l'antiquité : la « *pierre-charbon* » des Grecs et le « *carbo-fossilis* » des Romains étaient sûrement des combustibles peu évolués qui se rapprochaient plus du bois que de la houille.

Le terme lignite est d'ailleurs un terme très vague, car on englobe en France, sous cette désignation, non pas un seul charbon bien défini, mais un grand nombre de combustibles correspondant à de nombreux stades de fossilisation et qui constituent de nombreuses variétés s'échelonnant depuis le *bois fossile* (qui a encore conservé la structure fibreuse du bois (*lignum*) jusqu'à des combustibles voisins de la houille.

En Angleterre et en Allemagne, le terme « *lignit* » est réservé aux combustibles évolués qui ne peuvent pas s'agglomérer sans addition de liant, tandis que l'on désigne sous le nom de « *Brown coal* » ou « *Braun Kohle* », un produit plus récent (oligocène et miocène), qui a une consistance voi-

(64) Il peut être considéré comme les houilles des terrains tertiaires.

sine de celle de l'humus et qui s'agglomère sans addition de brai (65).

En France, on classe les lignites en : *bois fossile*, *bois bitumineux*, *lignites communs*, *lignites terreux*, *lignites ternes* (massif, schisteux, friable, terne et terreux), et *lignites pisciformes* (commun, jayet et caudelaire).

Composition des lignites.

La composition est excessivement variable d'un échantillon à un autre. Elle varie entre les limites suivantes (lignite compté anhydre et sans cendres) :

Carbone : 57 à 80 %,

Hydrogène : 4 à 8 %,

Oxygène et azote : 12 à 37 %,

Soufre : 0,1 à 10 %.

BOIS DE CONIFERE FOSSILE

Le *bois fossile* est, de tous les charbons, celui qui se rapproche le plus du bois. Il faut faire exception, bien entendu, de certains combustibles jeunes, comme les tourbes, qui peuvent, dans des conditions particulières, se former très rapidement (66), mais chez lesquels la transformation des constituants végétaux n'est que très incomplète.

(65) Les Allemands distinguent trois variétés de Braunkohle :
1° La *sapropélite* comprenant le *Blätterkohle*, le *Kieselkohle*, les *Ölschiefer*, le *Schieferkohle*, le *Stinkkohle* et les *Alaunkohle*;
2° Les *humusgeisten* que les géologues divisent en lignites de première *alloktionie* et lignites de deuxième *alloktionie*;
3° Les *liptobiolithes*.

Voir Marcotte (*loc. cit.*).

(66) Ainsi la formation du marais tourbeux de Lochbronn, dans le Rosshire, est attribué à la disparition d'une forêt par un ouragan, survenue au XVIII^e siècle. La transformation des débris aurait été si rapide que, moins de cinquante ans après la catastrophe, les habitants du pays venaient déjà y chercher de la tourbe.

Voir De Lapparent : *Traité de géologie*.

Nous avons pu étudier, grâce à l'amabilité de M. le Directeur des Mines de Laluche, qui a bien voulu faire rechercher pour nous des échantillons de lignites, et que nous remercions ici bien chaleureusement, un bois de conifère fossile (*Bois « F »*).

Ce *bois fossile* a été trouvé au milieu du dépôt lignitifère du bassin de Laluche, dans les Landes. Ce dépôt, contenu sous les sables quaternaires des environs de Laluche, dans les vallonnements d'un terrain pliocène, est constitué d'un lignite terreux très aqueux que l'on rencontre aussi à Rion-des-Landes et à Arjuzanx.

Par son aspect, ce bois fossile se rapproche beaucoup du charbon de bois; il est fibreux, cassant, d'un beau noir, très peu riche en eau (9,98 %) ,en cendres (2,58 %) et en soufre (0,39 %) (67), il a une densité apparente (68) voisine de 1,23.

Nous n'avons pu, en nous basant seulement sur l'étude microscopique de ce charbon déterminer son espèce (69) et c'est seulement par des méthodes chimiques que nous avons pu le caractériser : de l'extract benzénique nous avons pu extraire en effet, comme nous l'indiquerons plus loin, du rétène, carbure dérivant des acides résiniques, constituants normaux des conifères.

A. — Etude microscopique.

Nous n'avons pu faire de coupes au rasoir car le bois « F » s'effrite trop facilement.

Les plaques minces obtenues par meulage présentent à l'étude microscopique une texture : cette texture montre des îlots fusiformes à contenu très

(67) Dosé par la méthode d'Eschka.

(68) Densité déterminée par déplacement d'eau.

(69) Car son état de fossilisation était déjà trop avancé.

opaque disposé en ponctuations. Autour de ces îlots viennent se mouler de nombreuses fibres d'une couleur un peu claire.

Il est possible que ces îlots soient des *rayons médulaires* de bois de *gymnosperme* car ils en ont tout à fait le contour. Dans le charbon et sous l'influence des divers agents de transformation (destruction de certains constituants, pression, etc.), les fibres qui entourent ces rayons seraient venues se mouler autour d'eux en formant des sinuosités très marquées.

Nous avons cherché à reconnaître dans ce bois les ponctuations aréolées caractéristiques des conifères, mais ceci nous a été impossible, car nous n'avons pu pousser le *meulage des plaques* assez loin, pour obtenir une transparence suffisante.

B. — Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire du bois « F » compté anhydre et exempt de cendres donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 61,96 \%, \\ \text{H} &= 4,82 \%, \\ \text{O} + \text{N} &= 33,22 \%. \end{aligned}$$

Si l'on compare cette analyse à celle d'un bois de conifère (pin maritime par exemple)

$$\begin{aligned} \text{C} &= 49,15 \%, \\ \text{H} &= 6,14 \%, \\ \text{O} + \text{N} &= 44,71 \%. \end{aligned}$$

on remarque, chez le bois fossile, un accroissement notable en carbone, accroissement qui reste toutefois nettement inférieur à celui constaté chez le lignite moyen de Lalueque (C = 70,84 %).

C. — Etude de l'extrait benzénique.

Par épuisement méthodique au Soxhlet du bois « F », préalablement séché dans une atmosphère de gaz carbonique (70), par la benzine, nous avons recueilli, après évaporation du solvant, 1,97 % d'un extrait jaune d'or à réaction neutre.

Cet extrait ne donne pas d'essence par entraînement à la vapeur d'eau. Abandonné pendant plusieurs jours à la température du laboratoire, il se prend en une masse cristalline de laquelle, après purification par dissolution et recristallisation dans l'alcool, nous avons pu isoler des lamelles à aspect micacé de rétène, rétène que nous avons caractérisé suivant les méthodes précédemment indiquées (voir page 89). La présence de ce constituant dans ce fossile l'apparente donc avec les bois de conifères puisque ceux-ci sécrètent, à l'état vivant, des sucs oléorésineux riches en acides résiniques, susceptibles d'engendrer le rétène par déshydrogénation naturelle.

La quantité d'extrait que nous possédions était trop faible pour nous permettre son étude complète et pour voir en particulier si, à côté du rétène, ne se trouvait pas son perhydrure : la fichtelite.

D. — Etudes des corps humiques.

1° EXTRACTION DES ACIDES HUMIQUES LIBRES

L'extraction à la pyridine du fossile préalablement épuisé au benzol, permet de récupérer 20,13 % d'acides humiques libres, acides qui peuvent aussi

(70) Car le lignite, chauffé à l'air, absorbe l'oxygène.

être directement solubilisés par action ménagée des alcalis (par exemple : action à chaud, d'une solution de soude, demi-normale). Ces acides humiques, en tous points comparables aux acides humiques habituels, ne donnent pas les réactions colorées de la lignine d'origine : ils sont très solubles dans l'alcool (56,45 %) et dans l'acétone (59,98 %) et sont beaucoup plus méthoxylés (7,99 % de OCH_3) que les acides humiques extraits des combustibles plus évolués.

2° EXTRACTION DES ACIDES HUMIQUES PLUS CONDENSÉS.

Ces extractions sont effectuées sur le lignite épuisé au benzol. Par le phénol (action une heure à 100° — voir page 103), nous avons récupéré 76,80 % de composés humiques, ce qui représente, déduction faite des acides humiques libres, 56,67 % de corps libérables.

L'action de la potasse fondue est plus énergique : pour effectuer cette extraction, nous avons soumis le charbon « F » à la fusion alcaline à l'abri de l'air, avec dix fois son poids de potasse caustique et régénéré les acides humiques par précipitation chlorhydrique de la liqueur noire obtenue après filtration du magma alcalin repris par de la potasse diluée. Cette opération a été effectuée jusqu'à épuisement complet du charbon humique.

Nous avons obtenu en quatre extractions :

% du lignite extrait au benzol :

Acides humiques libérés précipitables par HCl : 81,18.

Résidu de charbon humique : 14,54.

Pertes, corps solubles, mat. volatiles : 4,28.

3° COMPARAISON DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS AVEC CEUX OBTENUS AVEC D'AUTRES LIGNITES :

Au point de vue quantitatif, il est intéressant de comparer le pourcentage d'acides humiques extrac-
tibles à partir du bois de conifère fossile « F » et
de divers lignites.

Voici les résultats obtenus par extraction au phé-
nol, à la pyridine et par fusion potassique.

Origine du lignite	Pour cent extractible			
	Pyridine	Phénol	Fusion potassique	
Lignite de Dordogne.....	8.01	14.25	30.36	
Lignites	Bois fossile "F".....	20.13	76.80	81.18
de	Couches très riches en débris végétaux....	14.25	50.65	54.98
Laluque	Débris végétaux....	60.10	98.25	96.16
	Échantillon moyen...	8.98	35.10	36.17

De ces lignites, exception faite des « *débris végé-
taux* » encore incomplètement fossilisés, c'est le
bois fossile qui contient le plus d'acides humiques
libres et qui est le plus pauvre en charbons humi-
ques. Il y a il est certain, une relation entre la te-
neur des charbons en acides humiques et leur âge
géologique, mais on voit ici que même dans des
couches de lignite de la même époque on rencontre
des degrés de fossilisation très variés; de même
dans certaines tourbières encore au début de leur
formation, on trouve parfois des souches et même
des arbres entiers complètement houillifiés.

4° CONSTITUANTS CELLULOSIQUES :

La méthode de Cross et Bévan, ne nous a pas

permis d'isoler les matières cellulosiques résiduelles de ce bois « F », car, malgré de très nombreuses chlorations, nous n'avons pu arriver à une dissolution totale des matières humiques.

Par l'action à chaud de l'acide nitrique, nous avons obtenu un résidu très pur de matières fibreuses correspondant à 5,78 % du charbon anhydre.

E. — Conclusions.

D'après les résultats qui précèdent, on peut donner pour le bois fossile « F » la composition approximative suivante :

Constituants	% du poids du bois anhydre
Matières bitumeuses (riches en rétène)....	1,97
Acides humiques libres	19,74
Humine	59,87
Charbons humiques	9,78
Résidu cellulosique	5,78
Soufre	0,43
Cendres	2,43

CINQUIEME PARTIE

LE DEVENIR DE LA LIGNINE

DANS LA NATURE

Nous avons repris ici l'étude de ceux des échantillons précédemment cités qui nous ont paru les plus intéressants afin de suivre dans chaque cas les transformations de la lignine. Une telle étude *manque forcément de précision*, car les lignines d'extraction ne sont pas des individus chimiques définis, et comme ni la cristallisation, ni la distillation fractionnée ne peuvent être utilisées avec elles avec succès, ces substances échappent ainsi aux principales méthodes d'ordinaire employées par les chimistes pour la caractérisation des corps.

Cependant, une des données les plus intéressantes, relative à la composition de la lignine, est sa teneur en méthoxyles. Il était naturel de rechercher comment évoluait le pour cent des OCH_3 dans les lignines transformées. C'est ce que nous avons fait en effectuant ces déterminations sur les produits phénoliques (produits « X ») obtenus par extraction

du bois 1/4 d'heure à 80° par le phénol (+ traces HCl), entraînement de la majeure partie du phénol à la vapeur d'eau et précipitation par un excès d'éther sulfurique.

Nous avons d'autre part déterminé la solubilité dans l'alcool et dans l'acétone des corps « X », ainsi que ce que nous pourrions appeler leur « *indice phloroglucinique* ».

Avant de donner les résultats obtenus, nous allons définir ce que nous entendons par « *indice phloroglucinique* ».

Les lignines phénoliques en solution alcoolique donnent avec le chlorhydrate de phloroglucine des colorations variant du rose au rouge cerise suivant la proportion de lignine mise en jeu et la composition du réactif de coloration. Nous avons préparé la gamme colorimétrique suivante en affectant chaque teinte d'un chiffre arbitraire que nous appellerons « *indice phloroglucinique* ».

Poids de phénol-lignine de pin fraîchement préparée dans 100 cm ³ alcool 95° (solution « S »)	Indice Phloroglucinique ou valeur arbitraire représentant l'intensité de la teinte obtenue en ajoutant dans 20 cm ³ de la solution « S » 5 cm ³ du réactif de Wiesner (Dans tube à essai de 25cm ³): { Phloroglucine . . . 5 grs { HCl concentré . . . 25 cm ³ { Alcool 95° QS pour 100cm ³	
0g.5	1	} Intensité de colo- ration croissan- te de l'indice 0 (incoloré) à l'in- dix 1.
0g.4	0.8	
0g.3	0.6	
0g.2	0.4	
0g.1	0.2	
0g.0	0.	

Afin de déterminer l'indice des corps « X », nous avons ajouté à 20 cm³ d'une solution alcoolique à

0,5 % de «X», 5 cm³ du réactif de Wiesner. En fonction de la teinte observée, nous avons donné au corps « X » un indice phloroglucinique compris entre 0 et 1, l'indice 0 représentant un corps « X » ne donnant plus de réaction colorée, et l'indice 1 représentant un corps « X » donnant la même intensité de coloration que la phénol-lignine.

Nous n'avons pas resserré davantage notre échelle colorimétrique, car pour des teintes très voisines, la détermination est inexacte et rendue difficile par suite de la coloration initiale de la solution « S » qui est toujours légèrement teintée en jaune malgré les précautions prises dans la préparation de la lignine phénolique ou du produit « X ». Mais tel quel, l'indice phloroglucinique est ici suffisant pour évaluer numériquement l'importance de la réaction colorée.

Voici l'ensemble des résultats obtenus :

(Voir tableau page suivante.)

Nous pouvons déduire de ce tableau les observations suivantes :

1° Groupes méthoxyles.

Tous les produits phénoliques obtenus ici possèdent encore des groupes OCH_3 .

Fischer et Schrader, qui admettent que les acides humiques des charbons proviennent non de la cellulose, mais de la lignine, pensent que la présence des groupes méthoxyles dans les acides humiques naturels, montre bien que ces acides sont des produits de transformation de la lignine. En effet, les acides humiques artificiels obtenus à partir du su-

N° Bois ou combustible étudié (extrait au préalable par éther)	Caractéristiques du produit phénolique « X »			
	oet ³ %	Indice phloroglucique	Solubilité dans	
			Alcool 95c	Acétone
1 Bois de pin frais (P ₀).....	13.76	1	100	100
2 Bois P ₀ partiellement pourri (P ₁).....	12.99	1	d ⁰	d ⁰
3 Bois P ₀ partiellement pourri (P ₂).....	13.68	0.8	d ⁰	d ⁰
4 } (P ₃).....	11.87	0.8-1	d ⁰	d ⁰
5 Souches ayant pourri dans le sol } (P ₄).....	12.75	0.6-0.8	d ⁰	d ⁰
6 } (P ₅).....	10.62	0.8-1	d ⁰	d ⁰
7 } (P ₆).....	10.01	0.8	d ⁰	d ⁰
8 } (P ₇).....	9.98	0.4-0.6	d ⁰	d ⁰
9 Souche avant séjourné très longtemps dans le sol et qui était entièrement désagrégée.....	7.91	0-0.2	d ⁰	d ⁰
10 Souche attaquée par la mer (P ₈).....	10.86	0.2	90.2	93.5
11 Souche partiellement attaquée par résineuse.....	10.93	0.2-0.4	100	100
12 Souche attaquée par résineuse (R ₁).....	8.82	0	d ⁰	d ⁰
13 } Trametes pini (T ₂).....	11.55	0.8-1	d ⁰	d ⁰
14 } Mérieux pleureur (M ₂).....	8.99	0.5	d ⁰	d ⁰
15 } Capricorne domestiq. (H)	12.63	1	d ⁰	d ⁰
16 } Termite (T1).....	9.87	0.8	d ⁰	d ⁰
17 Souche grasse saine.....	12.0	0.8-1	d ⁰	d ⁰
18 Souche engraisée par symbiose (S).....	13.84	1	d ⁰	d ⁰
19 Souche momifiée (M).....	13.06	1	d ⁰	d ⁰
20 Souche fossile (F).....	4.44	0	56.45	59.98
21 Lignite Lallaque moyen.....	2.36	0	34.8	40.6
22 Lignite Dordogne moyen.....	—	0	30.2	28.7
23 Houille Glasgow.....	0	0	6.57	10.45

cre (et en remontant plus loin à partir de la cellulose) ne contiennent plus de groupes OCH^3 .

Cette remarque est, il est certain, très favorable à l'hypothèse de Fischer et Schrader. Cependant, si on se rapporte au tableau précédent, on constate que les corps humiques contiennent beaucoup moins de OCH^3 que les lignines. On peut alors se poser la question suivante :

Les acides humiques sont-ils des lignines partiellement déméthoxylées ? ou bien proviennent-ils, comme l'ont suggéré Donath et Lissner, *d'une transformation de la cellulose et de la lignine sous l'influence des bactéries* ? Dans ce dernier cas, en effet, la lignine donnant des acides humiques méthoxylés et la cellulose des acides humiques exempts de OCH^3 , les corps humiques formés à partir de la cellulose et de la lignine contiendraient donc des teneurs en OCH^3 dépendant des proportions respectives de cellulose et de lignine transformées.

L'examen du tableau précédent va nous permettre de confirmer l'hypothèse de Fischer et Schrader.

Durant l'attaque du bois par les pourritures, les insectes et les parasites, nous avons vu (voir 2^e partie) *que la cellulose tend dans la majorité des cas à disparaître tandis que la lignine résiste en conservant un bon nombre de ses propriétés*. (71). Mais nous voyons ici que la lignine s'appauvrit en OCH^3 (la lignine de pin atteint de résinose est une lignine particulièrement déméthoxylée).

Il est logique d'admettre que, lors de l'époque carbonifère, époque particulièrement favorable à

(71) Il s'agit bien là de lignine (et non de produits de transformation de la cellulose) puisque, en particulier pour les échantillons 2, 3, 4, 6, 7, 13, 15 et 16, l'indice phloroglucinique est égal ou voisin de l'unité.

l'activité microbienne, la cellulose ait disparu et que la lignine se soit partiellement déméthoxylée. On comprend, dans ce cas, que les acides humiques contiennent moins de OCH^3 que les lignines de bois sain.

La « déméthoxylation » qui se produit sous l'influence microbienne, doit d'ailleurs se poursuivre par la suite (sous l'influence d'autres facteurs) dans les *charbons jeunes* puisque seuls les *acides humiques libres* contiennent des OCH^3 ; les humines et les *charbons humiques*, constituants principaux des *combustibles évolués* n'en contiennent plus.

En dehors des groupes OCH^3 , les lignines contiennent aussi des hydroxyles libres. Ces hydroxyles libres (une partie tout au moins) peuvent être méthylés. Nous avons étudié comparativement la méthylation des échantillons : 1, 8, 12, 19, 20 et 21.

A cet effet, nous sommes partis des lignines et matières humiques sodiques (la soude diluée ayant l'avantage de ne dissoudre que les acides méthoxylés) obtenus en faisant digérer les échantillons 1, 8, 12, 19, 20 et 21 finement divisés avec une solution normale de soude (1/2 heure à 120°) : l'opération était répétée jusqu'à épuisement satisfaisant de l'échantillon.

La lignine (ou acides humiques) sodique était régénérée dans tous les cas de la solution alcaline par précipitation chlorhydrique.

La méthylation était conduite suivant la méthode préconisée par Heuser (72) et poussée jusqu'à ce que l'indice de méthyle ne varie plus.

(72) Cellulose Chemie, t. 2, p. 82 (1921).

Lignine sodique provenant des échantillons :	Teneur en O.CH ³	
	Avant méthyla- tion	Après méthyla- tion à mort
1	14.08	20.14
8	11.42	15.08
12	9.60	13.45
19	—	22.73
20	7.99	10.42
21	4.76	6.28

Il y a donc une différence nette entre les divers échantillons et on voit ici que les lignines des bois pourris et des bois atteints de résinose, ainsi que les acides humiques libres des charbons se méthylent moins que la lignine du bois frais : plus la transformation de la lignine est profonde, moins celle-ci contient de groupes OH.

En résumé, on peut dire que la lignine a tendance, durant ses multiples transformations, à perdre des groupes méthoxyles et des groupes hydroxyles.

2° Réactions colorées.

Tous les bois pourris ou attaqués par les insectes ou les parasites donnent encore la réaction colorée avec le réactif de Wiesner, mais l'indice phloroglucinique est très variable d'un échantillon à un autre et tombe voisin de zéro quand les bois pourris ont séjourné plusieurs années dans le sol.

Les souches grasses, quand elles sont saines, donnent ces réactions d'une façon aussi nette que le bois non gemmé, mais celles atteintes de résinose ne les donnent plus (quand la transformation du bois est complète.

Enfin, les acides humiques des bois fossiles, des lignites et des houilles ont un indice égal à zéro

**3° Solubilité dans l'alcool et dans l'acétone
des corps « X ».**

Tandis que les diverses lignines phénoliques (de bois frais, de bois altéré et de bois gras) sont en totalité solubles dans l'alcool et dans l'acétone, les acides humiques phénoliques des bois fossiles, des lignites et des houilles ne le sont plus que partiellement. Plus le combustible est évolué, moins il contient d'acide hymatomélanique.

CONCLUSIONS

Après avoir résumé brièvement l'état de nos connaissances sur la chimie du bois, nous avons, dans la première partie de ce travail, étudié plus spécialement le pin maritime et donné les analyses de plusieurs échantillons. Nous avons aussi comparé les celluloses et les diverses lignines de pin préparées suivant les méthodes indiquées par la littérature.

Les recherches que nous venons d'exposer sur le « devenir » du bois de pin sous l'influence des divers agents d'altération et de transformation nous ont permis d'acquérir les résultats suivants :

1° Sous l'action des intempéries, des microorganismes et des parasites, la cellulose tend à se décomposer tandis que la lignine, au contraire, est conservée en grande partie. Dans les bois altérés, le complexe « *ligno-cellulose* » étant partiellement détruit, la lignine ainsi libérée devient directement solubilisable dans l'alcool, l'acétone ou la pyridine. Mais ces « *lignines transformées* » ont subi des modifications assez profondes; elles contiennent en général moins de groupes OCH_3 et de groupes OH et ont un indice phloroglucinique plus faible que la lignine d'origine.

2° Dans certaines conditions, les souches de pins, laissées dans le sol après l'abatage de l'arbre, se transforment en bois gras.

Souvent le « bois » de ces souches grasses est parfaitement conservé et possède encore toute sa résistance : la résine s'est formée ici visiblement à partir des vivres de réserves de la souche ; dans des cas rares, elle peut aussi provenir d'arbres voisins (phénomènes de symbiose).

Mais il nous a été donné aussi d'étudier en collaboration avec M. Dupont, un processus de résinification du bois différent tout à fait remarquable. Sous l'effet de diastases réductrices particulières, diastases que nous avons appelées des « résinases », la cellulose de la souche (et d'une façon générale les hydrates de carbone) s'est transformée en presque totalité en oléorésines, tandis que la lignine s'est rapprochée, par sa composition et ses propriétés, des acides humiques des lignites et des tourbes.

3° A l'abri de l'oxygène de l'air, le bois peut subir dans le sol une véritable « momification ». Les éléments ligneux sont alors conservés, mais les acides résiniques, qui sont des formes instables, se transforment, par déshydrogénation, en rétène.

4° Enfin, à l'époque carbonifère, ce sont les bois qui ont engendré les combustibles fossiles. Nous avons étudié des combustibles différemment évolués et nous avons pu caractériser dans les couches lignitifères du bassin de Languedoc, un bois de conifère fossile très riche en acides humiques libres, mais qui ne contenait plus que peu de cellulose.

Nos recherches nous semblent avoir un intérêt à un double point de vue :

1° *Au point de vue pratique*

Par extraction avec les solvants, par distillation destructive, ou dans la fabrication du papier, on peut retirer à partir des bois gras des produits de valeur. Et, de fait, l'exploitation du light-wood en Amérique, en Suède et ailleurs, est rémunératrice. Dans nos Landes, les souches grasses, qui n'ont pas d'assez nombreuses années de séjour dans le sol, ne sont pas en moyenne assez résineuses pour que leur utilisation soit intéressante. Nous voyons dans les « résinases » des *agents catalytiques* susceptibles de produire rapidement ces bois gras; mais ici, nous quittons le domaine de la chimie et nous ne pouvons que souhaiter de voir mycologues et phytopathologistes, séduits par cette curieuse question, étudier les agents biologiques producteurs de ces précieuses diastases et favoriser peut-être leur propagation sur les souches de nos forêts de pins.

2° *Au point de vue théorique*

a) Si l'on admet, ce qui semble logique, que les « résinases » sont sécrétées par les cellules blessées, on conçoit très bien dans ces conditions, la production de la résine dans les cellules voisines de la carie. Et on comprend alors que la résine n'apparaisse chez les pins que quand on les « gemme ».

b) Le phénomène de résinose, permet aussi d'entrevoir un mécanisme probable de la formation de la houille et d'expliquer en particulier les teneurs parfois élevées de certaines d'entre elles en constituants fusibles.

c) Enfin, l'étude des diverses lignines transformées et des corps humiques nous autorise avec Fischer et Schrader à considérer la lignine comme le seul constituant du bois qui a engendré les « corps humiques » des combustibles fossiles à travers les âges.



Vu :	Vu ET Approuvé :
<i>Le Doyen,</i>	<i>Le Président de la Thèse,</i>
P. COUSIN.	A. RICHARD.

Vu ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 10 mai 1929.

Le Recteur de l'Académie.

F. DUMAS.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
PREMIERE PARTIE	
ETUDE DU BOIS FRAIS	
I. — Structure générale des végétaux	15
II. — Constitution chimique des végétaux :	
Les constituants cellulosiques	19
La cellulose naturelle normale	20
Les celluloses de bois	22
La lignine	28
Les oléorésines	34
III. — La composition du bois frais de pin maritime :	
Pourcentage d'oléorésines dans le bois de pin frais	36
Composition du bois de pin frais dérésiné ...	38
DEUXIEME PARTIE	
ETUDE DES BOIS ALTERES	
<i>Bois de pin ayant subi l'attaque microbienne et l'at-</i> <i>taque parasitaire.</i>	
Les ennemis du pin maritime	43
Composition des bois pourris	46
Composition des bois attaqués par le <i>Trame-</i> <i>tes pini</i> , le <i>mérule pleureur</i> , l' <i>hylotrupes</i> <i>bajulus</i> et le <i>termite lucifuge</i>	50
TROISIEME PARTIE	
LES BOIS GRAS	
I. — Etude pratique des bois gras :	
Extraction par les solvants	52

Extraction par distillation destructive	55
Extraction comme sous-produits de la fabrication du papier	57
II. — Etude théorique des bois gras :	
Mécanisme de la résinification des bois	60
Phénomène de symbiose	61
Phénomène de résinose	62
III. — Etude expérimentale des souches grasses et des souches atteintes de résinose :	
Souche atteinte de résinose	66
Pourcentage d'oléorésines dans les souches grasses	73
Composition du « bois » des souches grasses et des souches atteintes de résinose	82

QUATRIEME PARTIE

BOIS CONSERVES ET COMBUSTIBLES FOSSILES

I. — Etude d'une souche ayant subi dans le sol une véritable « momification »	87
II. — Les combustibles fossiles :	
Composition des combustibles fossiles	95
Les produits de transformation des oléorésines	95
Les corps humiques	96
Les matières cellulosiques	104
Les lignites	105
Etude d'un bois de conifère fossile	106

CINQUIEME PARTIE

LE DEVENIR DE LA LIGNINE DANS LA NATURE

Indice phloroglucinique des lignines évoluées	116
Indice de méthyle des lignines évoluées	116
CONCLUSIONS	121

